



Maisterintutkielma

Materiaalitutkimuksen maisteriohjelma Epäorgaaninen materiaalikemia

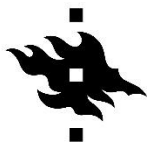
Johtavien ohukalvojen kasvattaminen epitaksiaalisesti SrTiO_3 :lle

Laura Keränen

11/2020

Ohjaaja: Marko Vehkamäki
Tarkastajat: Mikko Ritala, Matti Putkonen

Helsingin yliopisto
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

MATEMAATTIS-LUONNONTIEDELLINEN TIEDEKUNTA
MATEMATISK-NATURVETENSKAPLIGA FAKULTETEN
FACULTY OF SCIENCE

Tiedekunta – Fakultet – Faculty		Koulutusohjelma – Utbildningsprogram – Degree programme	
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Materiaalitutkimuksen maisteriohjelma	
Opintosuunta – Studierikting – Study track			
Epäorgaaninen materiaalikemia			
Tekijä – Författare – Author			
Laura Keränen			
Työn nimi – Arbetets titel – Title			
Johtavien ohutkalvojen kasvattaminen epitaksiaalisesti SrTiO ₃ :lle			
Työn laji – Arbetets art – Level		Aika – Datum – Month and year	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages
Maisterintutkielma		4.2.2021	114
Tiivistelmä – Referat – Abstract			
<p>Tutkielman kirjallisuusosassa tarkastellaan johtavien metalli-, oksidi- ja nitridikalvojen kasvattamista epitaksiaalisesti strontiumtitanaatille. Epitaksiaalisia kalvoja on kasvatettu fysikaalisilla kasvatusmenetelmillä, kuten laserpulsrikasvatuksella, elektronisuihkuhöyrystyksellä ja sputteroimalla, sekä kemiallisilla kasvatusmenetelmillä, kuten atomikerroskasvatuksella, sooli-geeli-menetelmällä sekä metalliorgaanisella kemiallisella kaasufaasikasvatuksella. Useiden tekijöiden, kuten substraattien lämpötilan ja esikäsitteilyn todettiin vaikuttavan kalvojen orientaatioon.</p> <p>Kokeellisessa osassa iridium- ja platinaohutkalvoja kasvatettiin (100)-orientoiduille strontiumtitanaattisubstraateille atomikerroskasvatuksella. Iridiumkalvojen lähtöaineina käytettiin iridiumasetyyliasetonaattia sekä happea tai otsonia ja vetyä. Platinakalvojen lähtöaineina käytettiin platina-asetyyliasetonaattia, otsonia ja vetyä tai metyyliisiklopentadienyylitrimetyyliplatinaa ja happea. Kalvojen rakennetta ja tekstuuria tutkittiin θ-2θ- ja <i>in plane</i> -röntgendiffraktiolla. Osaa iridiumkalvojen poikkileikkauksista tutkittiin myös läpäisyelektronimikroskopiolla.</p> <p>Iridiumkalvojen todettiin olevan vahvasti (100)-orientoituneita, mutta monikiteisiä. Platinan (<i>h</i>00)-piikkejä ei kyetty erottamaan substraatin (<i>h</i>00)-piikeistä, mutta vahvojen (111)-piikkien perusteella kalvot eivät olleet epitaksiaalisia. Kalvojen kuumentaminen lisäsi (111)-orientaatiota molemmissa metalleissa.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords			
ALD, Iridium, Platina, ohutkalvo, Epitaksia			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

Sisällysluettelo

1	Johdanto	1
	Kirjallisuuskatsaus	2
2	Epitaksia.....	2
3	Strontiumtitanaatti substraattina	4
4	Metallit.....	5
4.1	Kromi.....	6
4.2	Rauta.....	8
4.3	Nikkeli	10
4.4	Kupari	11
4.5	Molybdeeni.....	13
4.6	Palladium.....	14
4.7	Iridium	15
4.8	Platina.....	19
4.9	Muut metalliohutkalvot	30
5	Oksidit.....	37
5.1	Vanadiinidioksidi	39
5.2	Iridiumoksidi	41
5.3	Vanadiinia sisältävät oksidit.....	42
5.4	Mangaania sisältävät oksidit.....	46
5.5	Rautaa sisältävät oksidit	52
5.6	Kobolttia sisältävät oksidit	53
5.7	Nikkeliä sisältävät oksidit	58
5.8	Molybdeenia sisältävät oksidit	64
5.9	Ruteniumia sisältävät oksidit.....	67
5.10	Volframia sisältävät oksidit	73
5.11	Iridiumia sisältävät oksidit.....	75

6	Nitridit.....	78
6.1	Titaaninitridi.....	79
6.2	Vanadiininitridi	79
6.3	Mangaaninitridi	80
6.4	Rautanitrideri.....	81
6.5	Kobolttinitridi.....	82
6.6	Niobiumnitridi	83
6.7	Molybdeeninitridi.....	85
6.8	Muut nitridit	86
	Kokeellinen osa.....	89
7	Menetelmät	89
7.1	Substraattien esikäsittely	89
7.2	Iridium- ja iridiumoksidikalvojen atomikerroskasvatus.....	89
7.3	Platina- ja platinaoksidikalvojen atomikerroskasvatus	91
7.4	Karakterisointi	92
8	Tulokset	93
8.1	Ohutkalvojen koostumus	93
8.2	Iridiumkalvojen tekstuuri	96
8.3	Platinakalvojen tekstuuri	99
8.4	Kuumennuksen vaikutus metallikalvojen tekstuuriin	101
9	Johtopäätökset.....	103
	Lähteet.....	104

Lyhennysluettelo

AES	Auger Electron Spectroscopy, Auger-elektronispektroskopia
AFM	Atomic Force Microscopy, atomivoimamikroskopia
ALD	Atomic Layer Deposition, atomikerroskasvatus
BCC	Body Centered Cubic lattice, tilakeskinen kuutiollinen hila
BEN	Bias Enhanced Nucleation, jänniteavustettu ydintyminen
BRO	BaRuO ₃ , bariumrutenaatti
CMR	Colossal Magnetoresistance, kolossaalinen magnetoresistanssi
CRO	CaRuO ₃ , kalsiumrutenaatti
CSD	Chemical Solution Deposition, kemiallinen liuoskasvatus
CVD	Chemical Vapor Deposition, kemiallinen kaasufaasikasvatus
DRAM	Dynamic Random-Access Memory, dynaaminen hajahakumuisti
EBE	Electron Beam Evaporation, elektronisuihkuhöyrystys
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, energiadiispersiivinen röntgenspektroskopia
EELNES	Electron Energy Loss Near Edge Structure, elektronien lähireunaenergianmenetysspektroskopia
ELMOD	Excimer Laser Metal-Organic Deposition, eksimeerilaser metalliorganinen kasvatus
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis, elastinen rekyylispektroskopia
FCC	Face Centered Cubic lattice, pintakeskinen kuutiollinen hila
FeRAM	Ferroelectric Random-Access Memory, ferrosähköinen hajahakumuisti
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy, kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskopia
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction, pienen tulokulman röntgendiffraktio
GMR	Giant Magnetoresistance, suuri magnetoresistanssi

HTXRD	High Temperature X-Ray Diffraction, korkean lämpötilan röntgendiffraktio
ICP	Inductively Coupled Plasma, induktiiviesti kytketty plasma
LAO	LaAlO_3 , lantaanialuminaatti
LEED	Low Energy Electron Diffraction, matalan energian elektronidiffraktio
LBMO	$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, lantaanibariummanganiitti
LCMO	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, lantaanikalsiummanganiitti
LNO	LaNiO_3 , lantaaninikkelaatti
LSCO	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, lantaanistrontiumkobolttioksidi
LSMO	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, lantaanistrontiummanganiitti
MBE	Molecular Beam Epitaxy, molekyyliisuihkuepitaksia
MFM	Magnetic Force Microscopy, magneettivoimamikroskopia
ML	Monolayer, yksittäiskerros
MOD	Metal-Organic Deposition, metalliorgaaninen kasvatus
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, metalliorgaaninen kemiallinen kaasufaasikasvatus
NNO	NdNiO_3 , neodyyminikkelaatti
PAD	Polymer Assisted Deposition, polymeeriavusteinen kasvatus
PEMBE	Plasma Enhanced Molecular Beam Epitaxy, plasma-avusteinen molekyyliisuihkuepitaksia
PLD	Pulsed Laser Deposition, laserpulssikasvatus
PVD	Physical Vapor Deposition, fysikaalinen kaasufaasikasvatus
PZT	$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, lyijyzirkoniumtitanaatti
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry, Rutherfordin takaisinsirontaspektrometria
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction, heijastava suurenerginen elektronidiffraktio
RSM	Reciprocal Space Mapping, käännteishilakartoitus

SAD	Selected Area Diffraction, valitun alueen diffraktio
SCWO	Sr_2CrWO_6 , rautakromitungstenoksidi
SEM	Scanning Electron Microscopy, pyyhkäisyelektronimikroskopia
SFO	SrFeO_3 , strontiumrautaoksidi
SFMO	$\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_3$, strontiumrautamolybdaatti
SMO	SrMoO_3 , strontiummolybdaatti
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy, pyyhkäisy-läpäisyelektronimikroskopia
SRO	SrRuO_3 , strontiumrutenaatti
STO	SrTiO_3 , strontiumtitanaatti
STM	Scanning Tunneling Microscopy, pyyhkäisy-tunnelointimikroskopia
SVO	SrVO_3 , strontiumvanadaatti
TEM	Transmission Electron Microscopy, läpäisyelektronimikroskopia
UHV	Ultra-High Vacuum, ultrakorkea tyhjiö
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy, röntgenfotoelektronispektroskopia
XRD	X-Ray Diffraction, röntgendiffraktio
XRF	X-Ray Fluorescence, röntgenfluoresenssi
XRR	X-Ray Reflectance, röntgenheijastus

1 Johdanto

Kysyntä yhä pienemmille komponenteille mikroelektronikassa on lisännyt tarvetta uudentyyppisille ohutkalvoille ja ohutkalvojen kasvatusmenetelmille. Esimerkiksi transistorit ja kondensaattorit sisältävät johteita ja eristeitä, joiden täytyy toimia virheettömästi myös hyvin ohuina kalvoina. Yksi tärkeimmistä menetelmistä konformaalisten ja tasalaatuisten ohutkalvojen kasvattamiseksi jopa atomitasen tarkkuudella on atomikerroskasvatus (ALD, Atomic Layer Deposition).

Tähän asti mikroelektronikassa käytetyt kalvot ovat olleet joko amorfisia tai monikiteisiä, mutta tulevaisuudessa epitaksiaalisista kalvoista voidaan etsiä uusia ratkaisuja. Epitaksiaalisten oksidi-, nitridi- ja metalliohutkalvojen kasvattaminen suoraan piille on kuitenkin vaikeaa. Strontiumtitanaatin (SrTiO_3 , STO) epitaksiaalinen kasvattaminen piille on kuitenkin mahdollista¹ ja epitaksiaalisten STO-kalvojen päälle muiden materiaalien epitaksiaalinen kasvatus on helpompaa kuin piin päälle. STO:ta on myös tutkittu runsaasti yksittäiskidesubstraattina.

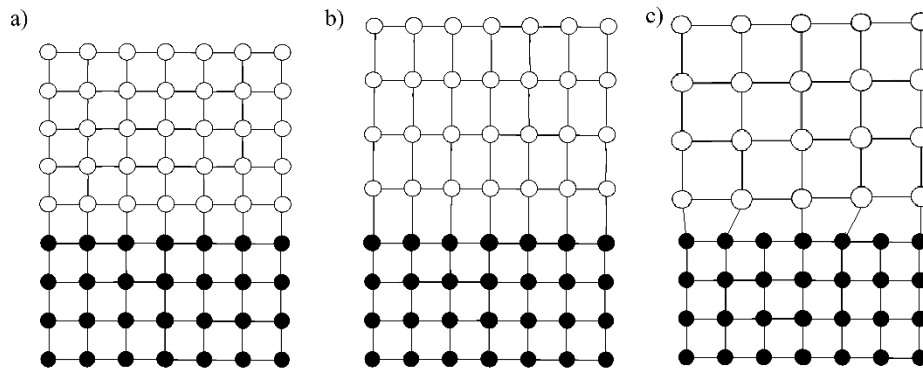
Tämän työn kirjallisuusosassa tarkastellaan erilaisia tapoja kasvattaa johtavia ja epitaksiaalisia ohutkalvoja strontiumtitanaatille sekä epitaksiaalisuuden mahdollisia vaikutuksia niiden ominaisuuksiin. Kokeellisessa osassa tutkitaan platina- ja iridiumohutkalvojen kasvattamista strontiumtitanaatille ALD:llä.

Kirjallisuuskatsaus

2 Epitaksia

Epitaksia tarkoittaa ohutkalvon kasvatusta niin, että sen kiderakenne muodostaa selkeän jatkumon sen alla olevan yksikiteisen substraatin kiderakenteelle. Epitaksia voidaan jakaa homoepitaksiaan, jossa kasvatettava ohutkalvo on samaa materiaalia kuin substraatti, sekä heteroepitaksiaan, jossa nämä ovat eri materiaaleja. Epitaksiaalisella kasvulla on käyttöä erityisesti puolijohdeteknologiassa, jossa esimerkiksi piitä voidaan kasvattaa homoepitaksisesti piisubstraateille, mikä mahdollistaa kalvon seostamisen substraatista poikkeavasti sekä tuottaa substraattia puhtaamman ja virheettömämmän alustan jatkokasvatukselle. Heteroepitaksiaa, jossa eri puolijohdeyhdisteistä kasvatetaan tarkasti säädellyn paksuisia kalvoja toistensa päälle, hyödynnetään esimerkiksi LED:eissä ja lasereissa.²

Homoepitaksiassa substraatin ja ohutkalvon kiderakenteet vastaavat täydellisesti toisiaan, joten ohutkalvon kasvatus ilman niiden rajapinnalle syntyvää jännitystä on mahdollista (Kuva 1 a). Heteroepitaksiassa ero substraatin ja kalvon hilaparametreissa (eng. lattice mismatch) voi aiheuttaa veto- tai puristusjännitystä kalvoon. Yleensä kriittistä paksuutta ohuemmissa kalvoissa kalvon hilarakenne mukautuu jännitykseen muuttamalla mittasuhteitaan, mitä kutsutaan pseudomorfiseksi kasvuksi (Kuva 1 b). Kriittinen paksuus riippuu hilaparametrien lisäksi substraatin ja kalvon mekaanisista ominaisuuksista ja voi vaihdella muutamasta yksittäiskerroksesta useisiin nanometreihin. Paksuuntuessaan kalvo voi relaxoitua muodostamalla defektejä substraatin rajapinnalle (Kuva 1 c). Hilaparametrien eron lisäksi myös erot kalvon ja substraatin muissa ominaisuuksissa, erityisesti lämpölaajenemiskertoimissa, voivat estää täydellisen epitaksiaalisen kasvun. Suoran 'cube-on-cube'-epitaksian lisäksi epitaksiaaliset kalvot, joiden hilaparametrit poikkeavat huomattavasti substraatin hilaparametrilla, voivat kasvaa esimerkiksi 45° kulmassa, kuten epitaksiaalinen STO (100)Si:llä.^{1,2}

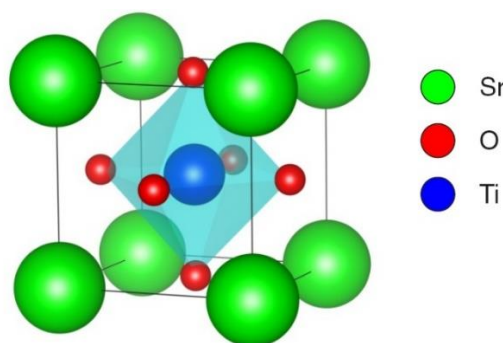


Kuva 1: Kaavakuvat a) homoepitaksiasta, b) pseudomorfisesta heteroepitaksiaalisesta kasvusta ja c) defektien muodostumisesta substraatin ja kalvon rajalle heteroepitaksiassa.

Epitaksiaalisten ohutkalvojen kasvatusmenetelmät voi jakaa karkeasti joko *in situ* tai *ex situ* -tekniikoihin. *In situ* -tekniikoissa kalvo pyritään kasvattamaan suoraan haluttuun kiderakenteeseen, *ex situ* -tekniikoissa kiderakenne tuotetaan kasvatuksen jälkeen, mikä tehdään yleensä kuumentamalla amorfista tai monikiteistä ohutkalvoa.² Yleisimpiä kasvatusmenetelmiä ovat fysikaaliset ja kemialliset kaasufaasikasvatukset. Kemiallisia kaasufaasikasvatusmenetelmiä (CVD, Chemical Vapor Deposition) ovat esimerkiksi MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, metalliorganinen kemiallinen kaasufaasikasvatus) ja ALD. Fysikaalisia kaasufaasikasvatusmenetelmiä (PVD, Physical Vapor Deposition) ovat esimerkiksi PLD (Pulsed Laser Deposition, laserpulssikasvatus), sputterointi, MBE (Molecular Beam Epitaxy, molekyyli-suihkuepitaksia) ja EBE (Electron Beam Evaporation, elektronisuihkuhöyrystys). Myös kemialliset liuoskasvatusmenetelmät (CSD, Chemical Solution Deposition) kuten sooli-geeli-menetelmä ovat yleisiä. Epitaksiaalisuutta tutkitaan yleisimmin XRD:llä ja TEM:llä (Transmission Electron Microscopy, läpäisyelektronimikroskopia).

3 Strontiumtitanaatti substraattina

Strontiumtitanaatti (STO) on yleisesti käytetty substraatti metallioksidien kasvattamisessa. Sillä on kuutiollinen perovskiittirakenne (Kuva 2), jonka hilavakio on 3,905 Å, (viite 4) mikä tekee siitä yhteensopivan esimerkiksi kuutiollisten jalometallien iridiumin (3,8 Å) ja platinan (3,9 Å) kanssa. STO:n hilarakenne on yhteensopiva myös piin kanssa ja sitä on kasvatettu epitaksiaalisesti piisubstraateille.^{3,4} STO:lla on korkea suhteellinen permittiivisyys, noin 300, (viite 4) ja 3,22 eV:n energia-aukko,^{5,6} mutta seostus esimerkiksi niobiumilla, lantaanilla tai happivajauksilla tekee siitä johtavan.⁵ Korkea permittiivisyys tekee STO:sta hyödyllisen materiaalin esimerkiksi korkean varaustiheyden kondensaattoreihin. STO:n ja joidenkin epitaksiaalisten eristeiden, kuten LaAlO₃:n rajapinta on metallinen.^{5,5}



Kuva 2: STO:n rakenne.⁷ Distributed under a Creative Commons Attribution (CC BY 3.0) Licence.

[100]-suunnassa STO koostuu vaihtelevista SrO- ja TiO₂-tasoista. SrO on emäksinen ja TiO₂ hapan oksidi, joten pH:ta säätämällä on mahdollista etsata STO:n pintaa niin, että vain toinen oksidi jää pinnalle. STO:n etsaaminen NH₄F:HF-liuoksella, jonka pH on 4,5 tekee sen pinnasta TiO₂-päätteisen ja tasaisen; pinnalle muodostuu alkeiskopin korkuisia askelmia. Pinnan tasaisuus ja TiO₂-päätteisyys helpottavat epitaksiaalisten kalvojen kasvatusta.⁸

STO:n (100)-pinta on pooliton, mutta (110)- ja (111)-pinnat ovat poolisia. [110]-suunnassa vuorottelevat SrTiO⁴⁺- ja O²⁺-tasot, [111]-suunnassa Ti⁴⁺- ja SrO₃⁴⁺-tasot. STO:n eri pinnoilla on vaikutusta niille kasvatettujen ohutkalvojen orientaation lisäksi myös esimerkiksi kalvojen kasvumekanismiin,⁹⁻¹¹ morfologiaan¹⁰⁻¹² ja resistiivisyyteen.¹⁰⁻¹²

STO:a on kasvatettu epitaksiaalisesti piille.³⁻⁵ STO:n hilaparametri poikkeaa piin hilaparametrin noin -28 %, mutta 45° kulmassa vain noin +2,2 %.³⁻⁵ Koska happi reagoi voimakkaasti piin kanssa, STO:n kasvatus aloitetaan ohuella strontiumkerroksella, joka muodostaa hapen lisäyksen jälkeen templaatin STO:n epitaksiaaliselle kasvulle.³⁻⁵ Strontiumkerroksen voi kasvattaa esimerkiksi MBE:llä⁴ tai PLD:llä,⁵ minkä jälkeen STO:a voi kasvattaa esimerkiksi ALD:llä.³

Muita yleisesti käytettyjä perovskiittirakenteisia substraatteja ovat esimerkiksi lantaanialuminaatti (LaAlO_3 , LAO) ja neodyymigallaatti (NdGaO_3 , NGO).

4 Metallit

Taulukko 1: yhteenveto STO:lle kasvatetuista metalleista

Yhdiste	Hilarakenne	Hilavakio ja ero STO:n vakioon	Kasvatusmenetelmä	Kasvatuslämpötila
Cr	Kuutiollinen	2,91 Å (-26 %) (110) 4,12 Å (+4,3 %)	MBE	550 – 575 °C [13]
			EBE	100 – 600 °C [14]
Fe	Kuutiollinen	2,86 Å (-27 %) (110) 4,04 Å (+3,8 %)	Terminen höyrystys	25 °C [19]
			MBE	200 °C [17], 550 °C [16]
			EBE	50 °C, kiteytys 280 °C [59]
			Sputterointi	25 °C, 400 °C kiteytys [18]
Ni	Kuutiollinen	3,50 Å (-9,9%)	PLD	700 °C [22]
Cu	Kuutiollinen	3,62 Å (-7,3%)	PLD	100 – 600 °C [23]
			Terminen höyrystys + ionisuihku	25 °C [24]
Mo	Kuutiollinen	3,15 Å (-19 %)	MBE	600 °C [25, 27] 25 °C, kiteytys 500 – 900 °C [28]
Pd	Kuutiollinen	3,89 Å (-0,4 %)	MBE	250 ja 25 °C, kiteytys 600 °C [29]
Ir	Kuutiollinen	3,83 Å (-1,9 %)	EBE	500 – 950 °C [30, 38], 650 °C [36], 660 – 700 °C [3], 950 °C [37]
			Sputterointi	550 °C [40]
Pt	Kuutiollinen	3,92 Å (+0,5 %)	MOCVD	500 °C [45]
			EBE	25 ja 250 °C [47], 600 °C [46]
			MBE	630 °C [48]
			PLD	25 – 400 °C [41], 500 – 700 °C [52],

Taulukko 1: yhteenveto STO:lle kasvatetuista metalleista

Yhdiste	Hilarakenne	Hilavakio ja ero STO:n vakioon	Kasvatusmenetelmä	Kasvatuslämpötila
				700 °C [50], 600 ja 250 °C, kiteytys 600 ja 800 °C [51]
			Sputterointi	550 °C [40], 700 °C [57, 54], 750 – 800 °C [42, 56, 55]
			ALD	300 – 350 °C [49]
Mn_xPt_{1-x}	Kuutiollinen	3,73 – 3,92 Å (-4,5 % – +0,5 %)	MBE, x=0 – 0,38	500 – 700 °C [67]
Cr_xPt_{1-x}	Kuutiollinen	2,91 Å – 3,92 Å (-26 % – +0,5 %)	MBE	500 – 700 °C [65]
Fe_xPt_{1-x}	Kuutiollinen	2,86 – 3,92 Å (-27 % – +0,5 %)	Sputterointi, x=0,5	380 °C [62], 400 – 500 °C [64], 600 °C [68]
Fe_xPd_{1-x}	Kuutiollinen	2,86 – 3,86 Å (-27 % – -1,2 %)	Sputterointi, x=0,5	600 °C [68]
			MBE, x=0,25 [61], x=0,3 – 0,78 [60]	178 °C [61], 500 °C [60]
CoPt	Pseudo-kuutiollinen	a=3,82 Å (-2,2 %) c=3,71 Å (-5,0 %)	Sputterointi	600 °C [68]
FeSn	Heksagonaalinen	a=5,31 Å (+36 %) c=4,46 Å (+14 %)	MBE	150 °C, kiteytys 500 °C [69]

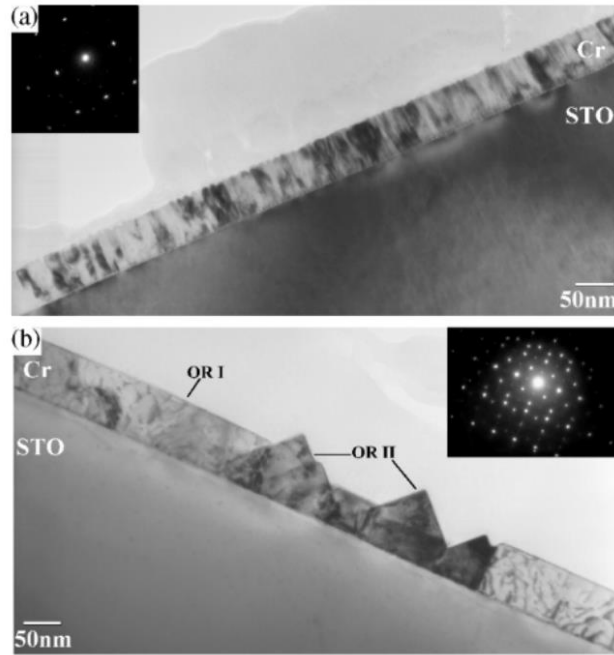
4.1 Kromi

Kromi on antiferromagneettinen bcc-metalli, jonka hilavakio on 2,91 Å.¹³ Sen (110)-tasojen välinen etäisyys poikkeaa STO:n hilavakiosta +4,3 %, mikä mahdollistaa Cr[110]||STO[100]-orientoituneiden epitaksiaalisten kalvojen kasvattamisen.¹³ Kromilla on suuri happiaffiniteetti, minkä takia se sitoutuu voimakkaasti oksidisubstraatteihin ja peittää niiden pinnan (eng. surface wetting) ohuinakin kalvoina.¹⁴ Kromi myös muodostaa ohmisen kontaktin STO:n kanssa.¹³ Kromiohutkalvot muuttuvat suprajohtaviksi alle 1,5 K lämpötilassa.¹⁴ Epitaksiaalisia kromikalvoja on kasvatettu STO:lle muun muassa MBE:llä^{13,15} ja EBE:llä.¹⁴

Capan et al.¹³ kasvattivat noin 50 – 100 nm paksuisia epitaksiaalisia kromikalvoja Nb-seostetuille (001)STO:lle (0,2 at-% Nb) MBE:lla tutkiakseen yhdisteiden rajapinnan energia-aukkoa. Ennen ohutkalvojen kasvatusta substraatti etsattiin puskuroidussa HF-liuoksessa, kuumennettiin 1000 °C:ssa hapessa ja puhdistettiin happiplasmalla. Kromia höyrystettiin elektronisuihkulla substraateille, joiden lämpötila oli 550 –

575 °C. RHEED-mittausten perusteella kromikalvot kasvoivat kolmiulotteisista saarekkeista ja muodostivat tasaisen, epitaksiaalisen kalvon 50 nm paksuudessa. Kromin orientaatio oli $\text{Cr}(001)\parallel\text{STO}(001)$ ja $\text{Cr}[110]\parallel\text{STO}[100]$. XPS-mittausten perusteella kromin ja STO:n välillä ei tapahdu redox-reaktioita eikä rajapinnalle muodostu Schottky-vallia (eng. Schottky barrier). Kalvojen resistiivisyys oli 29 $\text{m}\Omega\text{cm}$.¹³

Fu ja Wagner¹⁴ kasvattivat epitaksiaalisia kromipartikkeleita ja -ohutkalvoja EBE:llä (001)STO:lle eri lämpötiloissa. Substraatit sonikoitiin vedessä, etsättiin puskuroidussa HF-liuoksessa ja kuumennettiin 1100 °C:ssa hapessa sekä 850 °C:ssa tyhjiössä. 1 nm paksuisia kromikalvoja kasvatettiin nopeudella 0,01 nm/s ja 50 nm paksuisia kalvoja nopeudella 0,1 nm/s. Substraattien lämpötila oli 20 – 700 °C ja paine reaktorissa 10^{-7} Pa. 0,1 nm paksuiset kalvot koostuivat 3D-saarekkeista, joita oli sitä harvemmassa ja sitä suurempina mitä korkeampi kasvatuslämpötila oli. 50 nm paksuiset kalvot olivat RHEED-mittausten perusteella epitaksiaalisia, kun kasvatuslämpötila oli 100 – 600 °C. Orientaatio I oli $\text{Cr}(100)\parallel\text{STO}(100)$ ja $\text{Cr}[011]\parallel\text{STO}[001]$. Yli 700 °C:ssa kasvatetuissa kalvoissa oli myös kahta muuta orientaatiota, IIa: $\text{Cr}(110)\parallel\text{STO}(100)$, $\text{Cr}[1\bar{1}0]\parallel\text{STO}[001]$ sekä IIb: $\text{Cr}(110)\parallel\text{STO}(100)$, $\text{Cr}[001]\parallel\text{STO}[001]$. TEM-poikkileikkauksien (Kuva 3) perusteella kiteet, joiden orientaatio oli I, olivat tasaisia, ja orientaatio II:n kiteet olivat pyramidimaisia. Alle 100 °C:ssa kasvatetut kalvot olivat monikiteisiä.¹⁴ XPS-mittausten perusteella kalvot olivat metallista kromia alle 600 °C:ssa ja sitä korkeammissa lämpötiloissa kromi hapettui STO:n happiatomien diffuusion takia.¹⁵



Kuva 3: TEM- ja SAD-kuvat a) 300 °C:ssa kasvatetusta Cr-kalvosta, joka koostuu orientaatiosta I, ja b) 700 °C:ssa kasvatetusta Cr-kalvosta.¹⁴ Reproduced with permission from Q. Fu and T. Wagner, *Thin Solid Films*, **420-421**, 455-460. Copyright 2002 Elsevier.

4.2 Rauta

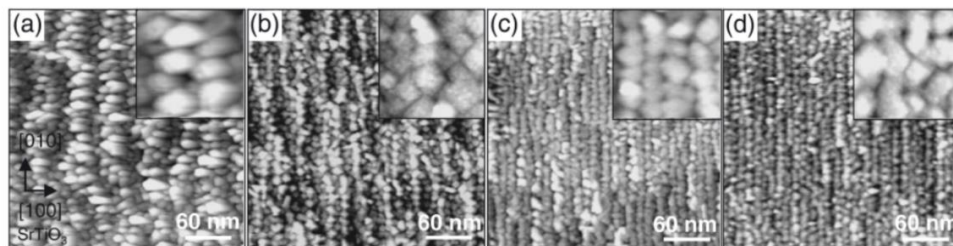
Rauta on ferromagneettinen bcc-metalli, jonka hilavakio on 2,86 Å.¹⁶ Kromin tapaan sen epitaksiaalinen kasvattaminen STO:lle on mahdollista, koska (110)-tasojen väli poikkeaa STO:n hilavakiosta vain +3,8 %.¹⁶ Fe/STO-pinnalla on myös suuri sidosenergia.¹⁶ Epitaksiaalisia rautaohutkalvoja on kasvatettu STO:lle esimerkiksi MBE:llä.^{16,17,18}

Kamaratos et al.¹⁹ kasvattivat muutaman atomikerroksen paksuisia rautaohutkalvoja (001)STO:lle termisesti höyrystämällä UHV:ssa. Rautaa höyrystettiin kuumennetusta filamentista huoneenlämpöisille TiO₂-päätteisille substraateille, jotka oli puhdistettu kuumentamalla ja Ar⁺-sputteroimalla. LEED- ja AES-mittausten perusteella kalvot kasvoivat luultavasti samanaikaisina monikerroksina ja yli 2,5 yksittäiskerrosta paksummat kalvot olivat epitaksiaalisia sekä Fe(100)||STO(100)- ja Fe[110]||STO[100]-orientoituneita. Kalvot eivät reagoineet substraatin happiatomien kanssa ja olivat stabiileja ainakin 527 °C:een asti lämmitettäessä.¹⁹

Chambers et al.¹⁶ kasvattivat epitaksiaalisia rautaohutkalvoja Nb-seostetulle (001)STO:lle MBE:llä tutkiakseen niiden rajapintojen sähköisiä ominaisuuksia.

Substraatit puhdistettiin ja tehtiin TiO_2 -päätteisiksi etsaamalla vedessä sekä kuumentamalla $1000\text{ }^\circ\text{C}$:ssa putkiuunissa ja $500\text{ }^\circ\text{C}$:ssa 5×10^{-6} Torr hapessa. $0,25\text{ ML} - 100\text{ nm}$ paksuiset rautaohutkalvot kasvatettiin effuusiokennoista substraateille, joiden lämpötila oli $550\text{ }^\circ\text{C}$. 54 nm paksuiset kalvot olivat RHEED-mittausten perusteella epitaksiaalisia ja niiden orientaatio oli odotetusti $\text{Fe}(100)||\text{STO}(100)$ ja $\text{Fe}[110]||\text{STO}[100]$. AFM-kuvien perusteella kalvot koostuivat litteistä 3D-saarekkeista, joiden halkaisija oli noin 100 nm . Rauta muodosti $0,5\text{ eV}$ Schottky-vallin, jonka pääteltiin johtuvan siitä, että rajapinnalla rauta-atomit korvasivat STO:n titaaniatomeja.¹⁶

Cho et al.¹⁷ kasvattivat epitaksiaalisia rautaohutkalvoja MBE:llä $\text{STO}(001)$ -substraateille, joiden pinnat oli kallistettu $0 - 6^\circ$ $[100]$ -suunnasta. Substraatteihin muodostettiin sopivia askelmia ja terasseja kuumentamalla niitä ensin $1000\text{ }^\circ\text{C}$:ssa hapessa ja sen jälkeen UHV:ssa. Noin 5 nm paksuiset rautaohutkalvot kasvatettiin $200\text{ }^\circ\text{C}$:ssa alle $7 \times 10^{-8}\text{ Pa}$ paineessa nopeudella $0,5\text{ ML/min}$. STM-kuvissa näkyi 3D-rakenteita, jotka järjestäytyivät substraatin askelmien reunojen mukaan nauhamaisesti, kun kallistus oli suurempi kuin 0° (Kuva 4). Kallistamattomilla substraateilla partikkelit sijaitsivat sattumanvaraisilla paikoilla. Rautapartikkelit olivat vinoneliön tai suorakaiteen muotoisia kallistamattomilla substraateilla ja neliön tai suorakaiteen muotoisia kallistetuilla substraateilla. Partikkelit olivat keskimäärin $2,5\text{ nm}$ korkuisia, joten raudan pääteltiin muodostavan niiden alle jatkuvan kalvon kaikilla substraateilla. RHEED-mittausten perusteella raudan orientaatio oli $\text{Fe}(100)||\text{STO}(100)$ ja $\text{Fe}[110]||\text{STO}[100]$.¹⁷



*Kuva 4: STM-kuvat ja $40 \times 40\text{ nm}$ -suurennukset 5 nm paksuisista Fe-kalvoista, jotka on kasvatettu STO-substraateille, joiden kallistus on a) 0° b) 2° c) 4° tai d) 6° .¹⁷ Reproduced with permission from G. B. Cho, M. Yamamoto, Y. Endo, Y. Shiratsuchi, Y. Kamada and K. Sato, *Jpn J Appl Phys Part 1 Regul Pap Short Note Rev Pap*, **42**. Copyright 2003 The Japan Society of Applied Physics.*

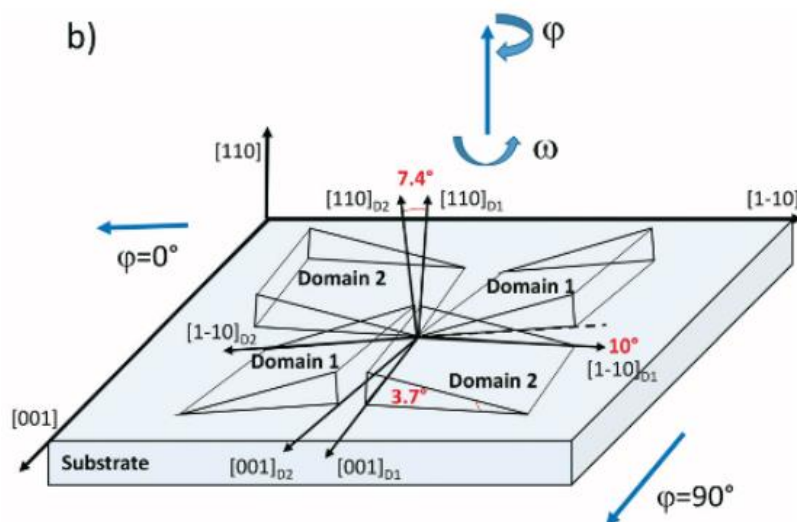
Marukame et al.¹⁸ tutkivat magneettisia tunneliliitoksia kasvattamalla epitaksiaalisia Fe/MgO/Fe-ohutkalvoja (001)STO:lle magnetronisputteroinnilla. Substraatit etsattiin $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$ -liuoksessa ennen kasvatusta. Rautaohutkalvot valmistettiin sputteroimalla rautakohtiota argonkaasulla huoneenlämmössä. Kasvatuksen jälkeen kalvoja kuumennettiin 400 °C:ssa. *Out of plane* -XRD-mittausten perusteella etsatuille substraateille kasvatetut noin 50 nm paksuiset kalvot olivat kokonaan (001)-orientoituineita, mutta käsittelemättömille substraateille kasvatetut kalvot olivat monikiteisiä. *Pole figuren* mukaan kalvot olivat epitaksiaalisia ja niiden orientaatio oli $\text{Fe}(100)\parallel\text{STO}(100)$ ja $\text{Fe}[110]\parallel\text{STO}[100]$. AFM-mittausten perusteella kalvot olivat tasaisia ja niiden keskimääräinen karkeus oli 0,18 nm. Myös yli 400 °C:ssa rautaohutkalvojen päälle sputteroidut MgO-kalvot olivat epitaksiaalisia.¹⁸

4.3 Nikkeli

Nikkeli on ferromagneettinen fcc-metalli, joka vastustaa hyvin hapettumista ja sitä käytetään esimerkiksi katalyyttinä ja akuissa.²⁰ STO:lle kasvatettuja nikkeliapartikkeleja voidaan käyttää esimerkiksi synteetikaasun tuotossa, fotokatalyyttinä tai hiilinanoputkien kasvatusalustana.^{20,21} Nikkelin hilavakio poikkeaa kuitenkin STO:n hilavakiosta -9,9 %, mikä tekee pseudomorfisesta kasvusta vaikeaa.²⁰

Lefevre et al.²² kasvattivat epitaksiaalisia nikkeliöhtkalvoja (100)- ja (110)STO:lle PLD:llä. Kalvot kasvatettiin nikkeliöhtiosta laserilla, jonka energiatiheys oli 2 J/cm². 700 °C:ssa (100)STO:lle kasvatetut kalvot olivat XRD-mittausten perusteella (100)-orientoituneita, kun paine kasvatuksen aikana oli 10⁻⁶ mbar. Korkeammissa paineissa kasvatetut kalvot olivat nikkelioksidia ja matalammissa lämpötiloissa kasvatetut kalvot olivat monikiteisiä. (100)-orientoituneet kalvot olivat orientoituneita myös pinnan suunnassa, $\text{Ni}[010]\parallel\text{STO}[010]$, vaikka yhdisteiden hilavakiot poikkeavat toisistaan lähes 10 %. Kalvot koostuivat kiteistä, joiden halkaisija oli noin 17 nm. HTXRD-mittausten perusteella kalvot hapettuivat nikkelioksidiksi 500 °C:ssa ilmassa. (110)STO:lle samassa paineessa ja lämpötilassa kasvatetut kalvot muodostuivat noin 25 nm kokoisista kiteistä, joilla oli kaksi epitaksiaalista, hieman kallistunutta ja relaxoitunutta orientaatiota, orientaatio 1: $\text{Ni}[001](+5^\circ)\parallel\text{STO}[001]$, $\text{Ni}[1\bar{1}0](+5^\circ)\parallel\text{STO}[1\bar{1}0]$, $\text{Ni}(110)(+3,7^\circ)\parallel\text{STO}(110)$ (Kuva 5, domain 1) ja orientaatio 2: $\text{Ni}[001](-5^\circ)\parallel\text{STO}[001]$, $\text{Ni}[1\bar{1}0](-5^\circ)\parallel\text{STO}[1\bar{1}0]$, $\text{Ni}(110)(-3,7^\circ)\parallel\text{STO}(110)$ (Kuva

5, domain 2). (110)STO:lle kasvatetut kalvot myös hapettuivat alemmassa lämpötilassa, noin 375 °C, kuin (100)STO:lle kasvatetut kalvot. Ero johtui (110)-kalvojen pienemmästä tiheydestä, mikä varmistettiin XRR-mittauksilla. 6000 laserpulsilla (100)STO:lle kasvatetut kalvot olivat noin 15 nm ja (110)STO:lle kasvatetut noin 30 nm paksuisia.²²



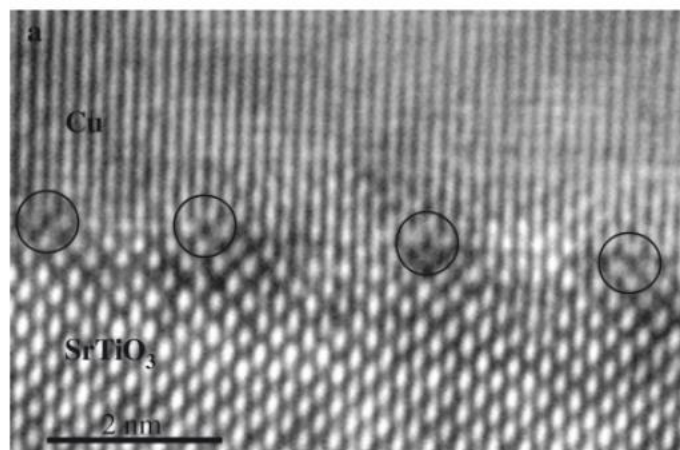
Kuva 5: (110)STO:lle kasvatetun nikkelin kaksi mahdollista orientaatiota.²² Republished with permission of Royal Society of Chemistry, from G. Lefevre, S. Saitzek, F. Blanchard, A. Ferri, P. Roussel, R. Desfeux and A. Sayede, Crystengcomm, 2018, 20, 5061-5073 permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

4.4 Kupari

Kupari on fcc-metalli, jonka hilavakio on 3,62 Å, joka poikkeaa STO:n hilavakiosta -7,3 %. Kupari on yleinen johdemateriaali puolijohdetekniikassa ja esimerkiksi iridiumia ja platinaa edullisempi. Sen epitaksiaalista kasvattamista STO:lle on kuitenkin tutkittu vähemmän.²³

Francis et al.²³ kasvattivat epitaksiaalisia kuparikalvoja (100)STO:lle PLD:llä. Substraattit etsattiin HCl:HNO₃-liuoksessa ja kuumennettiin 800 °C:ssa hapessa. 40 – 46 nm paksuiset kalvot kasvatettiin puhtaasta kuparista 1,3 Pa argonissa nopeudella 4,0 nm/pulssi. Substraattien lämpötila oli 25 – 600 °C. XRD-mittausten perusteella yli 100 °C:ssa kasvatetut kalvot olivat kaikki epitaksiaalisia ja niiden orientaatio oli Cu(100)||STO(100) ja Cu[001]||STO[001]. TEM-kuvien perusteella kalvon ja substraatin rajapinnalle ei muodostunut oksidikerrosta ja kalvon jännitys relaxoitui dislokaatioina (Kuva 6). AFM-mittausten perusteella kuparikalvot olivat sitä

tasaisempia, mitä alhaisempi kasvatuslämpötila oli. 100 °C:ssa kasvatettujen kalvojen epätasaisuus vastasi substraattien epätasaisuutta. Tasaisia mutta epitaksiaalisia kalvoja saatiin kolmen vaiheen tekniikalla: ohut (5 nm) siemenkerros kasvatettiin 300 °C:ssa, paksumpi kerros (55 nm) 100 °C:ssa ja lopuksi kalvot kiteytettiin kuumentamalla niitä 300 °C:ssa.²³



Kuva 6: TEM-kuva 300 °C:ssa kasvatetun kuparikalvon ja STO:n rajapinnasta. Ympyrät osoittavat dislokaatioita.²³ Reproduced with permission from A. J. Francis, Y. Cao and P. A. Salvador, Thin Solid Films, **496**, 317-325 Copyright 2006 Elsevier.

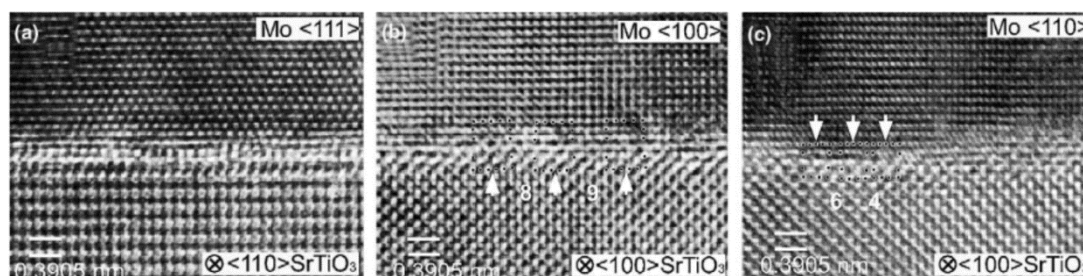
Hishita et al.²⁴ kasvattivat epitaksiaalisia kupariohutkalvoja Nb-seostetulle (001)STO:lle höyrystämällä niille kuparia UHV:ssa ja kiteyttämällä sen ionisuihkulla. Substraatit puhdistettiin kuumentamalla niitä 1200 °C:ssa tyhjiössä ja 10^5 Pa hapessa. Osasta substraatteja tehtiin happisaturoituja lämmittämällä niitä 5×10^{-3} Pa hapessa 600 °C:ssa infrapunavalolla. Myös happivajaita substraatteja valmistettiin pommittamalla niitä elektroneilla ja kuumentamalla 1200 °C:ssa tyhjiössä. Kuparia höyrystettiin 1 – 20 nm huoneenlämmössä nopeudella 0,01 nm/s. Kalvoja pommitettiin 2 MeV:n Ar^+ -suihkulla, jonka annos oli 10^{20} ionia/ m^2 . Lisäksi kammioon lisättiin 10^{-3} Pa happea huoneenlämmössä joko samaan aikaan ionisuihkun kanssa tai sen jälkeen. RHEED-mittausten perusteella happisaturoitujen substraattien pinnat olivat 2x2-rekonstruoituneita. Näille substraateille kasvatetut kuparikalvot, joita oli käsitelty ensin ionisuihkulla ja sitten hapella, muodostuivat epitaksiaalisista fcc-kiteistä, joiden orientaatio oli $\text{Cu}(001) \parallel \text{STO}(001)$ ja $\text{Cu}[100] \parallel \text{STO}[100]$. Kuparin hilavakio vastasi bulkkiarvoa, 3,615 Å. Happivajaille substraateille kasvatetut kalvot sekä samanaikaisesti hapella ja ionisuihkulla käsitellyt kalvot eivät olleet epitaksiaalisia.²⁴

4.5 Molybdeeni

Molybdeeni on bcc-metalli, jonka hilavakio on 3,15 Å eli se poikkeaa STO:n hilavakiosta -19 %.²⁵ Molybdeeniohutkalvoja voidaan käyttää esimerkiksi kontakimateriaalina aurinkokennoissa.²⁶ Epitaksiaalisia molybdeeniohutkalvoja on kasvatettu STO:lle MBE:llä.^{25,27,28}

Gao et al.²⁵ kasvattivat epitaksiaalisia molybdeeniohutkalvoja TiO₂-päätteisille (001)STO-substraateille MBE:llä. Noin 50 nm paksuiset kalvot kasvatettiin 600 °C:ssa. TEM-kuvien perusteella kalvot olivat monikiteisiä ja niissä esiintyi kahta orientaatiota: Mo(110)<100>||STO(100)<100>, ja Mo(110)<111>||STO(100)<110>. Molybdeenin ja STO:n välinen rajapinta oli terävä molemmilla orientaatioilla. EELNES (Electron Energy Loss Near Edge Structure, lähireunaenergianmenetysspektroskopia) -mittausten perusteella rajapinnalla titaaniatomit olivat pelkistyneitä ja molybdeeniatomit hapettuneita, minkä perusteella TiO₂-taso sitoi metalliohutkalvoa.²⁵

Tchernychova et al.²⁷ kasvattivat myös epitaksiaalisia molybdeenikalvoja (001)STO:lle MBE:llä 600 °C:ssa. Substraateista tehtiin TiO₂-päätteisiä HF:NH₄F-liuoksessa etsaamalla. Molybdeenia kasvatettiin elektronisuihku-höyrystyksellä ensin 0,01 nm/s nopeudella 5 nm ja sen jälkeen 0,15 nm/s nopeudella 45 nm. RHEED-, TEM- ja SAD-mittausten perusteella kalvot olivat tasaisia ja aukottomia sekä muodostuivat kahdenlaisesta orientaatiosta: OR I: Mo{110}||STO{100}, Mo<110>||STO<100>, Mo<100>||STO<100> ja OR II: Mo{110}||STO{100}, Mo<111>||STO<110> (Kuva 7). Suurin osa kalvojen kiteistä oli jälkimmäisessä orientaatioissa. Kalvojen ja substraatin rajalle ei syntynyt yhdisteitä.²⁷



Kuva 7: TEM-kuvat Mo-kalvoista, a) OR I: Mo<100>||STO<100>, b) OR I: Mo<110>||STO<100> ja c) OR II: Mo<111>||STO<110>. Nuolet osoittavat dislokaatioihin Mo/STO-rajapinnalla.²⁷ Reproduced with permission from E.

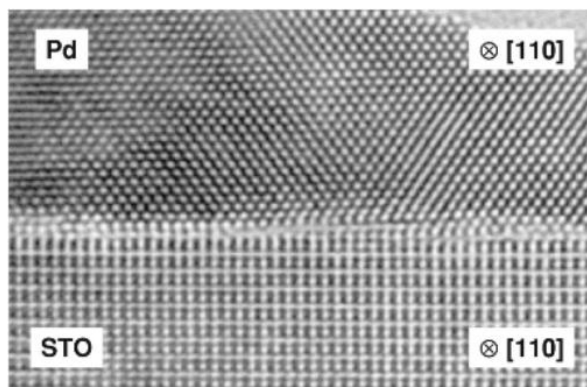
Tchernychova, C. Scheu, T. Wagner, Q. Fu and M. Rühle, Surface Science, 542, 33-44. Copyright 2003 Elsevier.

Fu et al.²⁸ kasvattivat myös epitaksiaalisia molybdeenikalvoja (001)STO:lle MBE:llä kuten Gao et al. ja Tchernychova et al., mutta noin 6 Å paksuiset kalvot kasvatettiin huoneenlämmössä ja kuumennettiin kasvatuksen jälkeen tyhjiössä. Paksumpia kalvoja kasvatettiin 700 ja 900 °C:ssa. RHEED-mittausten perusteella kuumennettaessa alle 20 Å paksuisia kalvoja yli 500 °C:ssa niiden kiderakenteesta tuli fcc:n tapainen, niiden hilavakio oli 4,05 Å ja orientaatio Mo(100)||STO(100) ja Mo[001]||STO[001]. Aiempien tutkimusten tapaan 500 Å paksuisten kalvojen kiderakenne oli bcc ja kalvoissa esiintyi kahta orientaatiota.²⁸

4.6 Palladium

Palladium on fcc-metalli, jonka hilavakio on noin 3,89 Å, eli se poikkeaa STO:n hilavakiosta vain noin -0,4 %.⁶¹ Palladiumilla ja muilla platinaryhmän alkuaineilla on useita hyödyllisiä ominaisuuksia, kuten alhainen resistiivisyys ja lämpölaajenemiskerroin sekä korkea sulamispiste.³¹ Nämä metallit ovat kemiallisesti hyvin inerttejä, mutta katalyyttisesti aktiivisia.³¹ Palladiumin alhainen happiaffiniteetti estää diffuusiota ja uusien faasien muodostumista oksidien pinnoilla.²⁹

Wagner et al.²⁹ kasvattivat epitaksiaalisia palladiumohutkalvoja (001)STO:lle kolmivaiheisella MBE-prosessilla. Substraatit etsattiin NH₄F:HF-liuoksessa, kuumennettiin 1100 °C:ssa hapessa ja 800 °C:ssa UHV:ssä jotta niihin muodostuisi puhdas TiO₂-pinta. Palladiumia höyrystettiin effuusiokennosta ensin 250 °C:ssa noin 10 nm paksuinen kerros nopeudella 0,005 nm/s, jonka jälkeen lämpötila laskettiin huoneenlämpöön ja palladiumia höyrystettiin noin 35 nm. Valmiit kalvot kuumennettiin 600 °C:ssa. Kaikki kasvatuksen vaiheet tehtiin alle 10⁻⁹ mbar paineessa. Kalvot, jotka oli kasvatettu kokonaan 250 °C:ssa tai korkeammassa lämpötilassa, muodostuivat erillisistä saarekkeista ja kalvot, jotka oli kasvatettu kokonaan huoneenlämmössä, olivat orientoituneita epästabiilisti, Pd(111)||STO(100), Pd[11 $\bar{2}$]||STO[010]. Epitaksiaalisten saarekkeiden kasvatus korkeammassa lämpötilassa ja lopun kalvon kasvatus huoneenlämmössä mahdollistivat tasaisten, monikiteisten kalvojen muodostumisen. Kalvojen kuumennus 600 °C:ssa muutti ne tasaisiksi ja epitaksiaalisiksi (Kuva 8). Kalvojen orientaatio oli Pd(100)||STO(100) ja Pd[010]||STO[010].²⁹



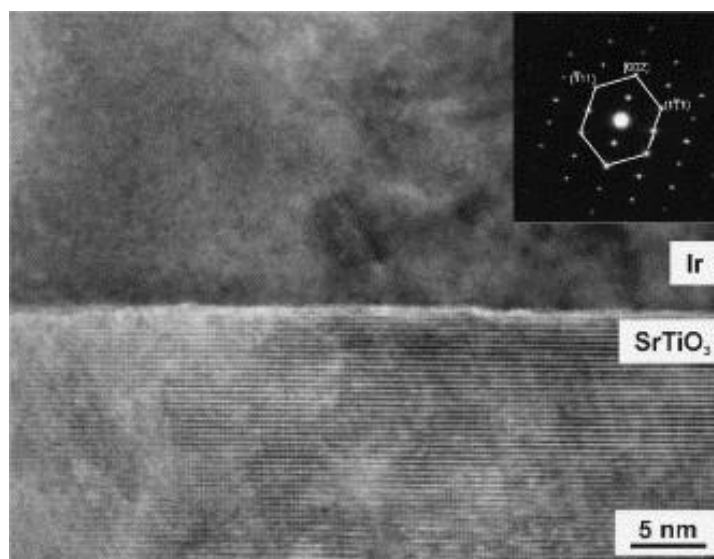
Kuva 8: TEM-kuva 600 °C:ssa kasvatetun Pd-kalvon ja STO:n rajapinnasta.²⁹ Reproduced with permission from T. Wagner, G. Richter and M. Rühle, J. Appl. Phys., 89, 2606-2612. Copyright 2001 AIP Publishing.

4.7 Iridium

Iridium on fcc-metalli, jonka hilavakio on 3,83 Å, joka poikkeaa STO:n hilavakiosta -1,9 %.³⁰ Iridium on osmiumin jälkeen toiseksi kovin jalometalli ja kestää kaikista metalleista parhaiten happoja.³¹ Myös iridiumoksidi (IrO₂) on johtava yhdiste.^{31,32} Iridium ja muut platinaryhmän metallit ovat kuitenkin hyvin harvinaisia ja siksi kalliita, minkä takia juuri ohutkalvoille on kysyntää.³³ Iridiumohutkalvoja voidaan mahdollisesti käyttää esimerkiksi DRAM:eissa ja FeRAM:eissa (dynaaminen ja ferrosähköinen hajajakumuisti),³⁴ veden sähkökemiallisen hajotuksen elektrodeissa³⁵ tai epitaksiaalisena kasvatusalustana timanttiohutkalvoille.^{3,30,36,37} Timanttiohutkalvojen heteroepitaksia mahdollistaa yksittäiskiteitä suuremman pinta-alan ja iridiumille kasvatettujen timanttikalvojen mosaiikkinen hajonta on pientä.³⁰

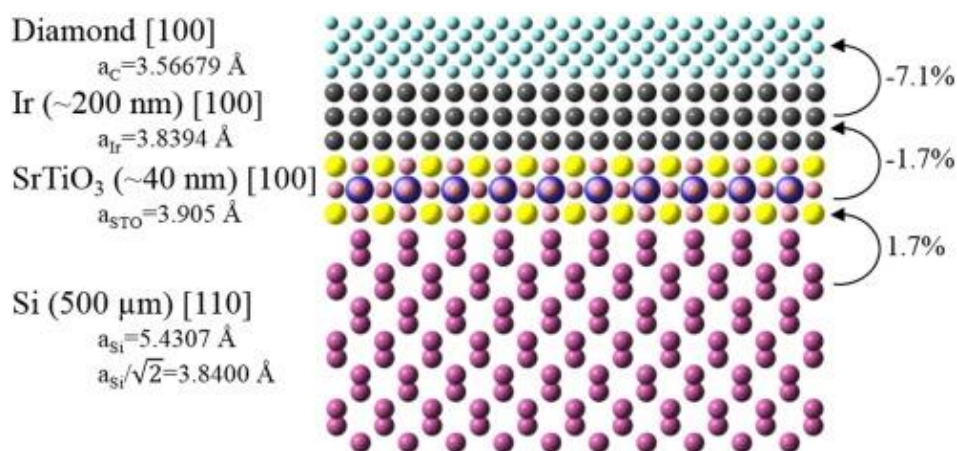
Epitaksiaalista iridiumia on kasvatettu STO:lle muun muassa elektronisuihkuhöyrystyksellä timanttiohutkalvojen epitaksiaaliseen kasvatuksen. Esimerkiksi Schreck et al.³⁷ kasvattivat noin 200 nm paksuisia (001)-iridiumohutkalvoja mekaanisesti hiotuille (001)STO-substraateille EBE:llä 10⁻⁷ mbar paineessa. Substraattien lämpötila oli 950 °C ja iridiumin kasvunopeus 0,08 nm/s. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia, Ir(001)||STO(001)- ja Ir[100]||STO[100]-orientoituneita ja iridiumin (200)- sekä (111)-piikkien FWHM:t olivat 0,17 ja 0,19°. STO/Ir-substraateille BEN:illä (Bias Enhanced Nucleation, jänniteavustettu ydintyminen) ja CVD:llä kasvatetut timanttiohutkalvot olivat myös aiemmin muille substraateille heteroepitaksiaalisesti kasvatettuja kalvoja paremmin orientoituneita.³⁷

Myös esimerkiksi Hörmann et al.,^{30,38} Bauer et al.³⁶ ja Lee et al.³ ovat kasvattaneet iridiumia epitaksiaalisesti (001)STO:lle elektronisuihkuhöyrystyksellä timantti-ohutkalvoja varten. Hörmann et al.³⁰ kuumensivat STO-substraatteja ennen ohutkalvojen kasvatusta 15 tuntia *in situ* 750 °C:ssa poistaakseen pinnan epäpuhtaudet. Kuumennus lisäsi myös STO-substraatteihin happivakansseja, mikä teki niistä johtavia. Noin 150 nm paksuisia ohutkalvoja kasvatettiin 0,05 nm/s nopeudella eri lämpötiloissa välillä 280 – 950 °C. SEM-kuvien perusteella 950 °C:ssa kasvatettu iridiumohutkalvo ydintyi kolmiulotteisesti; 3 nm paksuinen ohutkalvo koostui yksittäisistä saarekkeista, joiden tiheys oli $10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 10 nm paksuisessa ohutkalvossa iridiumsaareskeiden verkosto kattoi koko substraatin ja 200 nm paksuinen ohutkalvo oli tasainen muutamia orientoituneita aukkoja lukuun ottamatta. Kalvojen epätasaisuus saavutti SEM- ja AFM-mittausten mukaan maksimin 860 °C kasvatuslämpötilaa käytettäessä ja pieneni muilla lämpötiloilla, kunnes kalvot muuttuivat monikiteisiksi 280 °C:ssa. Kun kasvatuslämpötila oli yli 500 °C, kalvot olivat XRD-mittausten mukaan lähes täydellisesti (001)-orientoituneita, sillä mosaiikkinen hajonta oli vain 0,1 – 0,2°. 950 °C:ssa kasvatetut kalvot olivat parhaiten orientoituneita, (002)- ja (311)-piikkien FWHM:t olivat 0,15°. HRTEM-kuvien (Kuva 9) perusteella rajapinta STO-substraatin ja iridiumkalvon välillä oli selkeä ja iridium kasvoi yksikiteisenä.^{30,38}



Kuva 9: HRTEM-kuva Ir(001)/STO(001)-rajapinnasta sekä elektronidiffraktiokuvio.³⁸ Reproduced with permission from F. Hörmann, H. Y. Peng, T. Bauer, Q. Li, M. Schreck, Y. Lifshitz, S. T. Lee and B. Stritzker, *Surf. Sci.*, **513**, 525-529. Copyright 2002 Elsevier.

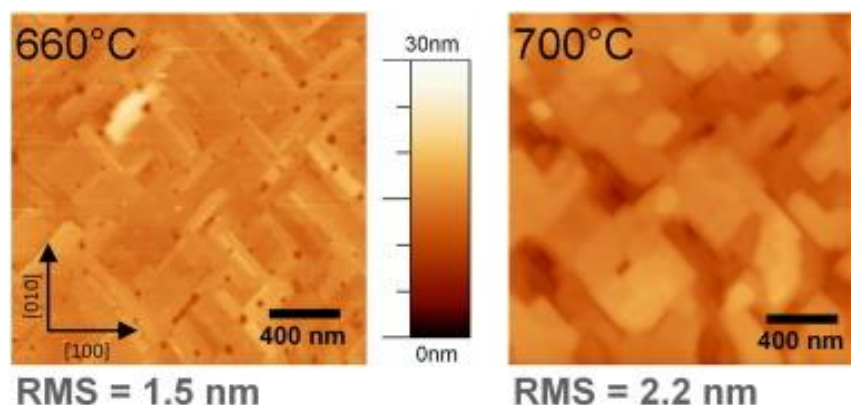
Bauer et al.,³⁶ Arnault et al.³⁹ sekä Lee et al.³ kasvattivat epitaksiaalisia iridiumohutkalvoja STO:lle, joka oli kasvatettu (001)-piisubstraateille MBE:lla. STO-kiteille kasvatetut timanttikalvot irtoavat helposti niiden jäähtyessä, koska timantin ja STO:n lämpölaajenemiskertoimet eroavat huomattavasti. Piin lämpölaajenemiskerroin sopii timanttikalvoille paremmin, joten piille kasvatettua STO-ohutkalvoa voidaan käyttää iridiumkalvojen substraattina. Piisubstraattien käyttö mahdollistaa myös pinta-alaltaan suurempien ohutkalvojen kasvatuksen. Bauer et al. kasvattivat MBE:llä piille noin 100 nm paksuisen STO-kalvon, jonka päälle voitiin kasvattaa noin 150 nm paksuinen epitaksiaalinen iridiumkalvo elektronisuihkuhöyrystyksellä. Kasvatuslämpötila oli 650 °C, jotta STO:n ja piin rajapinnalla ei tapahtuisi hapettumista ja iridiumohutkalvoon muodostuisi hieman puristusjännitystä. XRD-mittausten perusteella STO-kalvo kasvoi epitaksiaalisesti 45 ° kulmassa piin hilaan verrattuna. Myös iridium kasvoi epitaksiaalisesti. Vaikka timanttikalvojen epitaksiaalisuus ei ollut aivan yhtä täydellistä kuin STO/Ir-substraateille kasvatettujen, oli se kuitenkin yli viisi kertaa parempi kuin pelkälle piille kasvatettujen timanttiohutkalvojen.³⁶



Kuva 10: Kaavakuva Si/STO/Ir/timantti-systeemistä.³ Reproduced with permission from K. H. Lee, S. Saada, J. Arnault, R. Moalla, G. Saint-Girons, R. Bachelet, H. Bensalah, I. Stenger, J. Barjon, A. Tallaire and J. Achard, *Diamond & Related Materials*, **66**, 67-76. Copyright 2016 Elsevier.

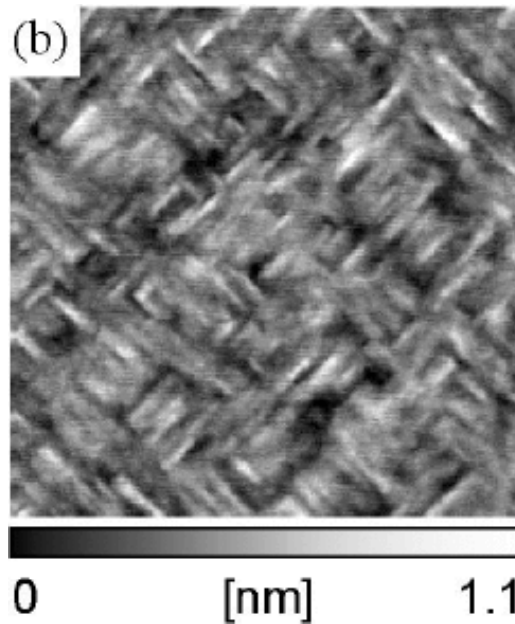
Lee et al.³ kasvattivat epitaksiaalisia iridiumohutkalvoja 12 – 40 nm paksuisille STO-ohutkalvoille, jotka oli kasvatettu (001)-piisubstraateille (Kuva 10) MBE:lla. Ennen iridiumohutkalvojen elektronisuihkuhöyrystystä STO/pii-substraatit uloskaasutettiin pitämällä niitä 4 tuntia 400 °C:ssa. Noin 100 – 200 nm paksuisia iridiumkalvoja kasvatettiin 660 - 700 °C:ssa nopeudella 1,0 nm/min. Kuumennustestien perusteella

STO-ohutkalvo alkoi sekoittua yli 730 °C:ssa piisubstraattiin. Iridiumkalvot olivat sitä tasaisempia, mitä alempaa kasvatuslämpötilaa käytettiin (Kuva 11). FESEM-mittausten perusteella puhtaasti epitaksiaalista iridiumia (001)-orientaatioissa saatiin kasvatettua vain yli 37 nm paksuisille STO-kalvoille, luultavasti koska ohuemmilla STO-kalvoilla iridium reagoi piin kanssa. 37 nm paksuisten STO-ohutkalvojen päälle 700 °C:ssa kasvatettujen iridiumkalvojen mosaiikkisuus Ir(002)-piikin ympärillä oli 0,33° ja Ir(200)-piikin ympärillä 0,09°. ³



Kuva 11: AFM-kuvat eri lämpötiloissa 37 nm STO/Si-substraateille kasvatetuista iridiumohutkalvoista. Nuolet kuvaavat piisubstraatin kidesuuntia.³ Reproduced with permission from K. H. Lee, S. Saada, J. Arnault, R. Moalla, G. Saint-Girons, R. Bachelet, H. Bensalah, I. Stenger, J. Barjon, A. Tallaire and J. Achard, *Diamond & Related Materials*, **66**, 67-76. Copyright 2016 Elsevier.

Fujisawa et al.⁴⁰ kasvattivat epitaksiaalisia iridiumohutkalvoja rf-sputteroinnilla. STO-substraatit etsattiin NH₄F-HF-liuoksessa ja kuumennettiin 950 °C:ssa ilmassa, jotta niistä saatiin atomaarisesti tasaisia ja TiO₂-päätteisiä. Sputterointi tehtiin argonkaasussa 550 °C:ssa ja 10 mTorr paineessa nopeudella 6 nm/min. XRD-mittausten perusteella iridiumohutkalvot olivat täysin (001)-orientoituneita, mutta AFM- ja TEM-mittauksissa kalvoista löydettiin dislokaatioita substraatti-kalvo-rajapinnalta (Kuva 12). RSM-mittausten (Reciprocal Space Mapping, käänteishilakartointi) perusteella iridium ei muodostanut koherenttia kalvoa, koska sen hilavakio poikkesi STO:n hilavakiosta liikaa. Kun kalvot olivat kriittistä paksuutta 2,7 nm ohuempia, ne kasvoivat erillisinä saarekkeina, ja kun kalvot olivat tätä paksumpia, niiden hilavakio substraatin pinnan suunnassa lähestyi bulkkiarvoa.⁴⁰



Kuva 12: AFM-kuva 32 nm paksuisesta iridiumohutkalvosta STO:lla. Diagonaaliset viivat johtuvat hilojen epäsopivuuden aiheuttamista dislokaatioista.⁴⁰ © 2007 IEEE.

Vaikka edellä mainituilla tekniikoilla voi kasvattaa epitaksiaalisia iridiumkalvoja, elektronisuihköyrystyksen ja muiden fysikaalisten kaasufaasikasvatusmenetelmien heikkouksia ovat sekä korkea lämpötila että hyvin matala paine. Menetelmillä ei myöskään voi pinnoittaa kolmiulotteisia substraatteja tasaisesti kuten esimerkiksi ALD-prosessilla.

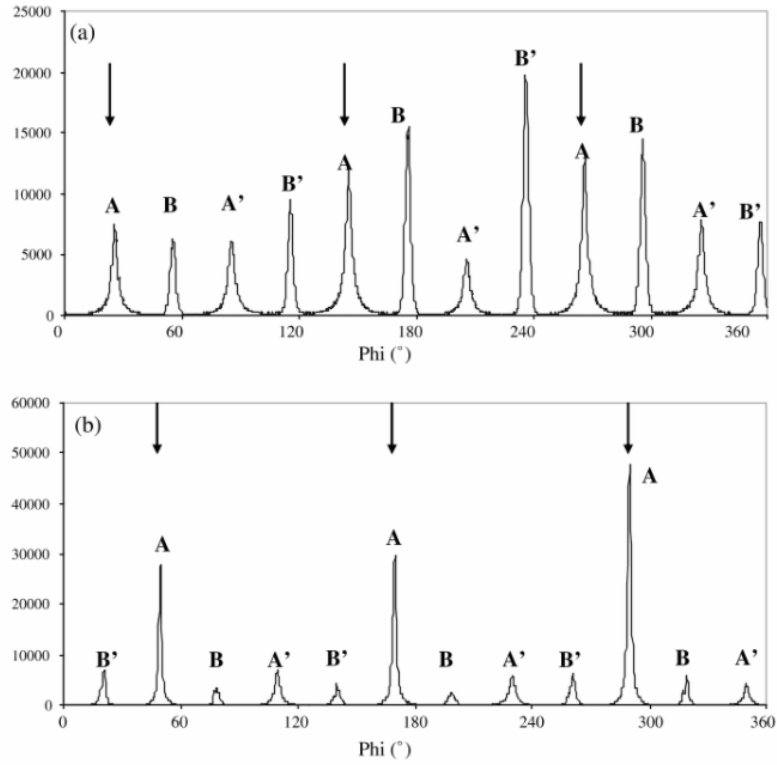
4.8 Platina

Platina on iridiumin tapaan katalyyttisesti aktiivinen mutta kemiallisesti inertti fcc-jalometalli.⁴¹⁻⁴⁴ Sen resistiivisyys on $10,6 \mu\Omega\text{cm}$.⁴⁵ Platinan hilavakio on $3,92 \text{ \AA}$ eli se eroaa STO:n hilavakiosta vain 0,5 %, mikä tekee platinan epitaksiaalisesta kasvattamisesta helpompaa kuin esimerkiksi iridiumin.⁴⁰ Epitaksiaalisia platinakalvoja onkin kasvatettu STO:lle esimerkiksi MOCVD:llä,⁴⁵ EBE:llä,^{44,46,47} MBE:llä,⁴⁸ ALD:llä,^{43,49} PLD:llä^{41,50-52} ja sputteroinnilla.^{40,42,53-57} Platinaa voi käyttää esimerkiksi DRAM:eissa,⁵⁸ elektrodimateriaalina integroiduissa piireissä,^{42,45} elektrokatalyyttinä esimerkiksi alkoholien hapettamisessa⁵² tai veden hajotuksessa,^{44,58} sekä epitaksiaalisena kasvatusalustana muille metalliohutkalvoille⁴⁶ tai funktionaalisille oksideille.^{40-42,49}

Kwak et al.⁴⁵ kasvattivat epitaksiaalisia platinaohutkalvoja (001)STO:lle MOCVD:llä. Lähtöaineena käytettiin platina-asetyyliasetonaattia ($\text{Pt}(\text{acac})_2$), joka kuumennettiin 140 °C:een. Kuljettajakaasuna toimi argon, johon sekoitettiin happea, jotta kalvoihin ei jäisi hiiliepäpuhtauksia lähtöaineesta. Substraattien lämpötila oli 500 °C ja kokonaispaine 60 Torr. XRD- ja kanavoimis-RBS-mittausten perusteella 29 nm paksuiset platinakalvot olivat epitaksiaalisia, $\text{Pt}(100)\parallel\text{STO}(100)$ - ja $\text{Pt}[001]\parallel\text{STO}[001]$ -orientoituneita ja relaxoituneita. Platinan (200)-heijastuksen FWHM oli 0,6°. STO:lle kasvatettujen kalvojen resistiivisyyksiä ei mitattu, mutta KTaO_3 -substraatille kasvatettujen kalvojen resistiivisyyden todettiin olevan vain hieman bulkkiarvoa suurempi, 12 $\mu\Omega\text{cm}$.⁴⁵

Harp et al.⁴⁶ kasvattivat EBE:llä noin 3 nm paksuisia epitaksiaalisia platinaohutkalvoja (110)-STO:lle kasvualustaksi Cu/Co-monikerrosrakenteille. Ennen kasvatusta STO-substraatit etsattiin pinnan tasoittamiseksi ja jatkuvien metallikalvojen kasvun mahdollistamiseksi $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ - ja $\text{HF}:\text{HNO}_3$ -liuoksissa ja kuumennettiin 600 °C:ssa tyhjiössä. 3 tai 100 nm paksuiset platinaohutkalvot kasvatettiin 600 °C:ssa UHV:ssa. LEED-, XPS- ja Kikuchi-kuviomittausten perusteella platinakalvot olivat $\text{Pt}[001]\parallel\text{STO}[001]$ -orientoituneita ja pseudomorfisia, mutta niissä esiintyi teksturoitumista; kalvoissa näkyi matalaenergisiä $\text{Pt}(111)$ -pintoja. Kalvot mahdollistavat kuitenkin yhdessä kobolttiohutkalvon kanssa tasaisen ja (110)-orientoituneen epitaksiaalisen kuparin kasvattamisen (110)STO:lle.⁴⁶

Ashtagiri et al.⁴⁷ valmistivat epitaksiaalisia platinaohutkalvoja EBE:llä STO:n (111)-pinnalle. Teoreettisten laskujen perusteella (111)-platinan ja polaarisen (111)STO-pinnan välinen vuorovaikutus on vahvempi kuin (100)-platinan ja poolittoman (100)STO:n, mikä helpottaa kalvojen kasvatusta. Kalvoissa esiintyi kuitenkin kahta, toisiinsa nähden 60° kulmassa olevaa aluetta. 1,5 tai 100 nm paksuisia ohutkalvoja kasvatettiin joko käsittelemättömille STO-substraateille tai $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ -etsatuille ja 850 °C:ssa hapessa kuumennetuille substraateille EBE:llä huoneenlämmössä tai 250 °C:ssa. *Out of plane* -XRD-mittausten perusteella kaikki 250 °C:ssa kasvatetut 100 nm paksuiset kalvot olivat epitaksiaalisia, mutta huoneenlämmössä kasvatetuista vain etsatuille ja kuumennetuille substraateille kasvatetut kalvot olivat kiteisiä. *Phi scan*- (Kuva 13) ja LEED-mittausten perusteella kalvoissa esiintyi joko kaksi tai neljä epitaksiaalista orientaatiota substraatin käsittelytavasta riippuen (taulukot 2 ja 3).⁴⁷



Kuva 13: ϕ -kuvaajat platinakalvojen {331}-piikeistä a) käsittelemättömällä ja b) etsatulla ja minuutin 850 °C:ssa kuumennetulla (111)STO-substraatilla. Nuolet kuvaavat substraatin {331}-piikkejä.⁴⁷ Reproduced with permission from A. Asthagiri, C. Niederberger, A. J. Francis, L. M. Porter, P. A. Salvador and D. S. Sholl, *Surf. Sci.*, **537**, 134-152. Copyright 2003 Elsevier.

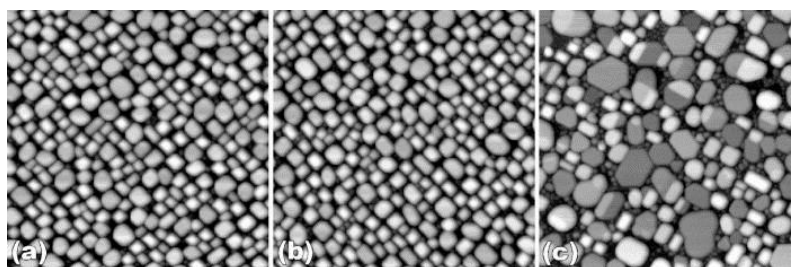
Taulukko 2: EBE:llä (111)STO:lle kasvatettujen platinakalvojen kiteiden orientaatiot.⁴⁷ Reproduced with permission from A. Asthagiri, C. Niederberger, A. J. Francis, L. M. Porter, P. A. Salvador and D. S. Sholl, *Surf. Sci.*, **537**, 134-152. Copyright 2003 Elsevier.

Orientation	Out of plane		In plane	
	Pt	SrTiO ₃	Pt	SrTiO ₃
A	(111)	(111)	[1 $\bar{1}$ 0]	[1 $\bar{1}$ 0]
A'	(111)	(111)	[0 $\bar{1}$ 1]	[1 $\bar{1}$ 0]
B	(111)	(111)	[1 $\bar{2}$ 1]	[1 $\bar{1}$ 0]
B'	(111)	(111)	[$\bar{1}$ 12]	[1 $\bar{1}$ 0]

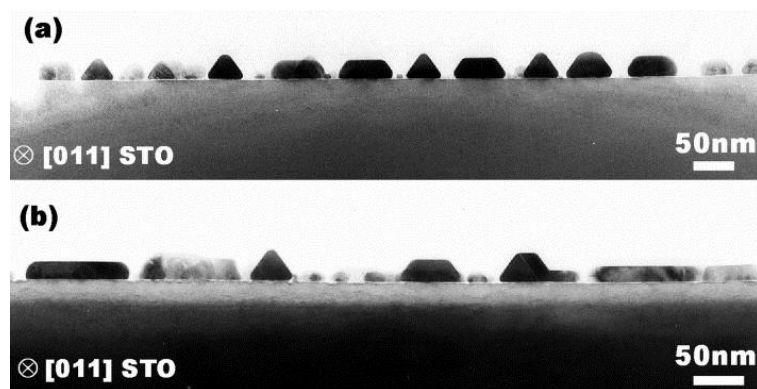
*Taulukko 3: EBE:llä (111)STO:lle kasvatettujen platinakalvojen kiteiden orientaatioiden määrät substraattien käsittelyn mukaan.⁴⁷ Reproduced with permission from A. Asthagiri, C. Niederberger, A. J. Francis, L. M. Porter, P. A. Salvador and D. S. Sholl, Surf. Sci., **537**, 134-152. Copyright 2003 Elsevier.*

HCL:- HNO ₃ etch?	Annealing time at 850 °C (min)	Pt growth temp. (°C)	Epitaxial Pt film?	# domains (XRD/ LEED)
Yes	30	25	Yes	2
Yes	30	250	Yes	2
Yes	1	25	No	N/A
Yes	1	250	Yes	4
No	0	25	No	N/A
No	0	250	Yes	4

Polli et al.⁴⁸ tutkivat kahden mahdollisen (100)STO-pinnan (TiO₂ tai SrO) vaikutusta platinan epitaksiaaliseen kasvuun. STO-substraatit etsattiin NH₄F:HF-liuoksessa kalsiumepäpuhtauksien poistamiseksi ja kuumennettiin tyhjiössä 850 °C:ssa hiiliepäpuhtauksien poistamiseksi. Etsauksella substraateista saatiin TiO₂-pintaisia. SrO-pintaisia substraatteja valmistettiin kasvattamalla SrO-kalvo TiO₂-pintaisille substraateille MBE:llä 630 °C:ssa strontiummetallista ja hapesta. Platinakalvot kasvatettiin MBE:llä 850 °C:ssa nopeudella 0,02 nm/s. RHEED-mittausten perusteella platina kasvoi kolmiulotteisina saarekkeina. AFM- (Kuva 14), TEM- (Kuva 15) ja XRD-mittausten perusteella SrO-pintaisille substraateille kasvatetut platinakalvot olivat sekoitus (111)- ja (100)-orientoituneita kiteitä. TiO₂-pintaisille ja puoliksi SrO-pintaisille substraateille kasvatetut kalvot koostuivat yli 99 % (100)-orientoituneista kiteistä. Tämän eron arvioitiin johtuvan siitä, että SrO muodostaa heikompia sidoksia platinan kanssa.⁴⁸



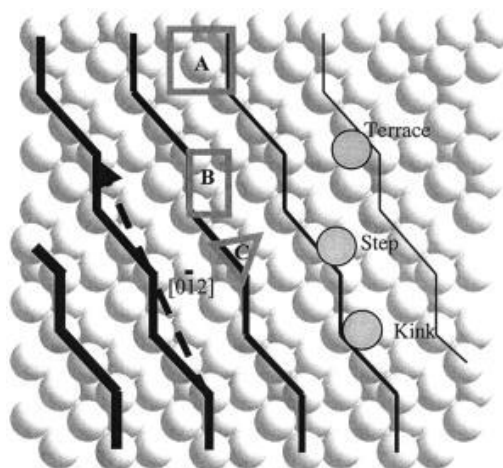
*Kuva 14: 1 μm x 1 μm AFM-kuvia platinakalvoista, jotka on kasvatettu a) TiO₂-pintaiselle STO:lle, b) 0,5 ML SrO-pintaiselle STO:lle tai c) 2 ML SrO-pintaiselle STO:lle. Suuremmat heksagonaaliset kiteet c)-kuvassa ovat (111)-orientoituneita, muut kiteet ovat (100)-orientoituneita.⁴⁸ Reproduced with permission from A. D. Polli, T. Wagner, T. Gemming and M. Rühle, Surface Science, **448**, 279-289. Copyright 2000 Elsevier.*



Kuva 15: TEM-kuvia platinakalvoista, jotka on kasvatettu a) TiO_2 -pintaiselle STO:lle tai b) SrO -pintaiselle STO:lle.⁴⁸ Reproduced with permission from A. D. Polli, T. Wagner, T. Gemming and M. Rühle, Surface Science, **448**, 279-289. Copyright 2000 Elsevier.

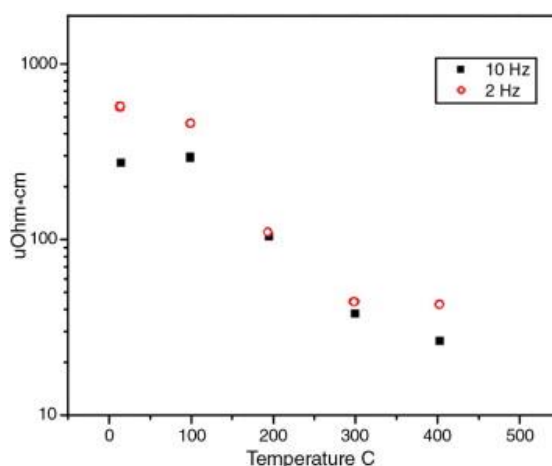
Balestrino et al.⁵⁰ kasvattivat epitaksiaalisia platinakalvoja (001)STO:lle PLD:llä. Ennen kasvatusta substraatit etsattiin $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$ -liuoksessa, kuumennettiin $650\text{ }^\circ\text{C}$:ssa tyypidioksidissa ja niille kasvatettiin PLD:llä muutama homoepitaksiaalinen kerros STO:a. Platinakalvot kasvatettiin $700\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Joidenkin platinakalvojen päälle kasvatettiin lisäksi STO-kerros. XRD- ja RHEED-mittausten perusteella platinaa voi kasvattaa epitaksiaalisesti STO:lle ja STO:a epitaksiaalisesti platinalle. Platinapiikkien FWHM oli $0,08^\circ$.⁵⁰

Francis ja Salvador⁵¹ kasvattivat myös platinaohutkalvoja PLD:llä, mutta STO:n kiraaliselle (621)-pinnalle. Kiraalisia metallipintoja voidaan käyttää enantiospesifisissä katalyysissä. Platinan ja STO:n (621)-pinta muodostuu enimmäkseen (100)-terasseista (Kuva 16). Platinakalvot kasvatettiin PLD:llä joko käsittelemättömille tai $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ -etsatuille ja $850\text{ }^\circ\text{C}$:ssa hapessa kuumennetuille substraateille. Substraattien käsittelyllä ei todettu olevan vaikutusta kalvoihin. XRD- ja AFM-mittausten perusteella noin 200 nm paksuisia epitaksiaalisia kalvoja, joiden XRD-piikkien FWHM oli $0,3^\circ$, saatiin ydinnyttämällä platina $600\text{ }^\circ\text{C}$:ssa, kasvattamalla $250\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja kuumentamalla valmis kalvo 600 tai $800\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Kalvojen orientaatio oli $\text{Pt}(621)\parallel\text{STO}(621)$ ja $\text{Pt}[0\bar{1}2]\parallel\text{STO}[0\bar{1}2]$. Kasvatusprosessi oli kompromissi kahden eri lämpötilan välillä, koska matalassa lämpötilassa kasvatetut kalvot olivat tasaisia mutta ei-epitaksiaalisia ja korkeassa lämpötilassa kasvatetut epitaksiaalisia mutta epätasaisia. Valmiiden kalvojen kuumentaminen 600 tai $800\text{ }^\circ\text{C}$:ssa paransi kalvojen epitaksiaalisuutta mutta lisäsi hieman niiden epätasaisuutta.⁵¹



Kuva 16: Platinan (621)-pinnan kaavakuva, A kuvaa (100)-, B (110)- ja C (111)-pintaa.⁵¹ Reproduced with permission from A. J. Francis and P. A. Salvador, Journal of Applied Physics, **96**, 2482. Copyright 2004 AIP Publishing.

Coy et al.⁴¹ kasvattivat myös epitaksiaalista platinaa PLD:llä. Noin 100 nm paksuiset ohutkalvot kasvatettiin $5 \cdot 10^{-5}$ mbar paineessa (100)STO-substraateille. Substraatin lämpötilaa vaihdeltiin välillä 25 – 400 °C, laserin energiatiheys oli 2,5 tai 3,0 J/cm² ja pulssien taajuus 5 tai 10 Hz. Korkeammassa lämpötilassa kasvatetut kalvot koostuivat XRD-mittausten perusteella enimmäkseen suurista (111)-orientoituneista kiteistä, matalammassa lämpötilassa kasvatetut kalvot olivat epitaksiaalisempia. Myös pienempi laserpulssien taajuus ja suurempi energiatiheys paransivat epitaksiaa. Matalammassa lämpötilassa ja pienemmällä pulssitaajuudella kasvatetuilla kalvoilla oli kuitenkin suurempi resistiivisyys (Kuva 17).⁴¹

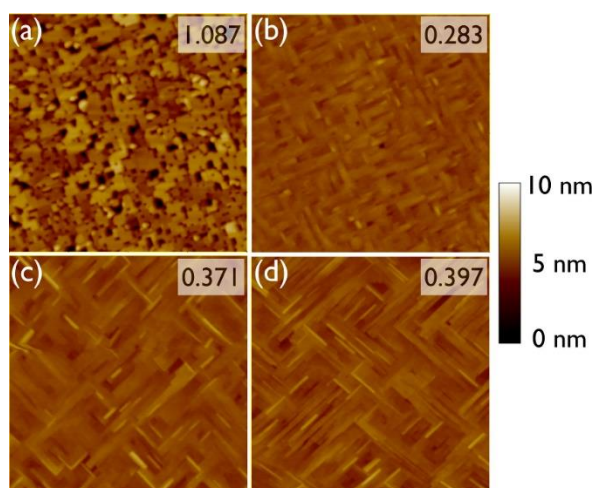


Kuva 17: Eri lämpötiloissa ja pulssitiheyksillä kasvatettujen platinaohutkalvojen resistiivisyydet.⁴¹ Reproduced with permission from L. E. Coy, J. Ventura, C. Ferrater, E. Langenberg, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca and M. Varela, Thin Solid Films, **518**, 4705-4709. Copyright 2010 Elsevier.

Temmel et al.⁵² valmistivat myös epitaksiaalisia platinaohutkalvoja PLD:llä. Eri parametrien vaikutusta epitaksiaalisen platinan kasvattamiseen käsittelemättömille (100)- ja (111)STO-substraateille tutkittiin. Myös kalvojen jännityksen vaikutusta niiden elektrokatalyyttisiin ominaisuuksiin tutkittiin. Matalampi kasvatuslämpötila lisäsi (111)-orientoituneen platinan määrää (100)STO-substraateilla. (100)-orientoituneita kalvoja saatiin vain yli 500 °C:ssa. Myös laserin energiatheyden kasvattaminen lisäsi (111)-orientaatiota: epitaksiaalisia kalvoja saatiin energiatheydellä 1,5 J/cm² (Kuva 18). Platinaa kasvatettiin myös (111)STO:lle energiatheydellä 1,5 J/cm² eri lämpötiloissa. 250 °C:ssa atomien liike kalvon pinnalla ei riittänyt (111)-orientoituneeseen kasvuun ja 550 °C:ssa liike-energiaa oli niin paljon, että myös energisesti epäedullisempaa (100)-platinaa kasvoi. Epitaksiaalisia (111)-platinakalvoja saatiin 400 °C:ssa. 5 nm paksuiset (100)-platinakalvot (100)STO:lla koostuivat erillisistä saarekkeista. Koska paksummissa kalvoissa jännityksen aiheuttamien dislokaatioiden todennäköisyys kasvaa, mahdollisimman ohuita mutta johtavia kalvoja saatiin tekemällä niistä 12 nm paksuisia. Ohuempien kalvojen kuumennus 400 – 500 °C:ssa, substraattien esikäsittely tai eri taustakaasujen käyttö PLD:ssä ei parantanut (100)-kalvojen morfologiaa. XRD-mittauksissa platinapiikkien puoliarvoveveydet olivat 0,05° (100)-kalvoille ja 0,08° (111)-kalvoille. (100)-kalvoissa oli *in plane* -suunnassa 0,45 % puristusjännitystä ja (111)-kalvoissa 0,3 %. Tämän perusteella (100)-kalvot olivat lähes täydellisen heteroepitaksiaalisia ja pseudomorfisia ja (111)-kalvot jonkun verran relaksoituneita. Sähkökemiallisten mittausten perusteella CO hapettuu jännittyneillä (111)-platinapinnoilla hieman korkeammassa potentiaalissa kuin yksikiteisellä (111)-platinalla.⁵²

hilavakiot poikkeavat eri suuntaan STO:n hilavakiosta (platina +0,5 %, iridium -1,7 %) joten niiden muodostama seos sopii paremmin STO:n hilaan.⁴⁰

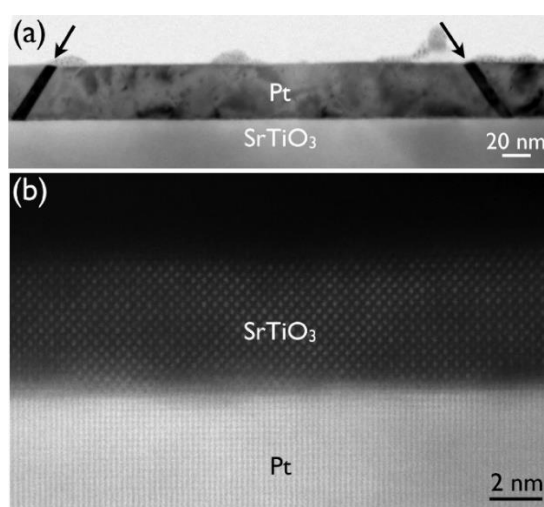
Xu et al.⁴² kasvattivat myös epitaksiaalista platinaa (100)-STO:lle dc/rf-sputteroinnilla. 150 nm paksuisia epitaksiaalisia ohutkalvoja saatiin 750 – 800 °C:ssa, reaktorin paineessa 20 mTorr kasvunopeudella 1,0 nm/s. Kalvojen XRD-kuvaajien perusteella ne olivat täysin yksikiteisiä ja epitaksiaalisia ja piikkien FWHM oli 0,4°, jos platinakohtion rikkiepäpuhtaudet poistettiin lisäämällä reaktoriin 10 – 20 % happea 30 minuutiksi ennen sputterointia tai sen ajaksi. Jos sputterointi tehtiin pelkässä argonkaasussa ilman kohtion puhdistusta, röntgendiffraktogrammeissa näkyi platinan (100)-piikkien lisäksi (111)-piikki. Kalvojen resistiivisyys kasvoi lähes lineaarisesti lämpötilan funktiona, paitsi muutamassa poikkeuslämpötilassa, jotka luultavasti johtuivat STO:n faasimuutoksen aiheuttamasta jännityksen muutoksesta.⁴²



Kuva 19: $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM-kuvia eri platinaohutkalvoista, joiden paksuus on a) 6 nm, b) 13 nm, c) 39 nm ja d) 65 nm. Numerot kuvaavat kalvon keskimääräistä karkeutta nanometreissä.⁵⁴ Reproduced with permission from J. Son, J. Cagnon and S. Stemmer, J. Appl. Phys., **106**. Copyright 2009 AIP Publishing.

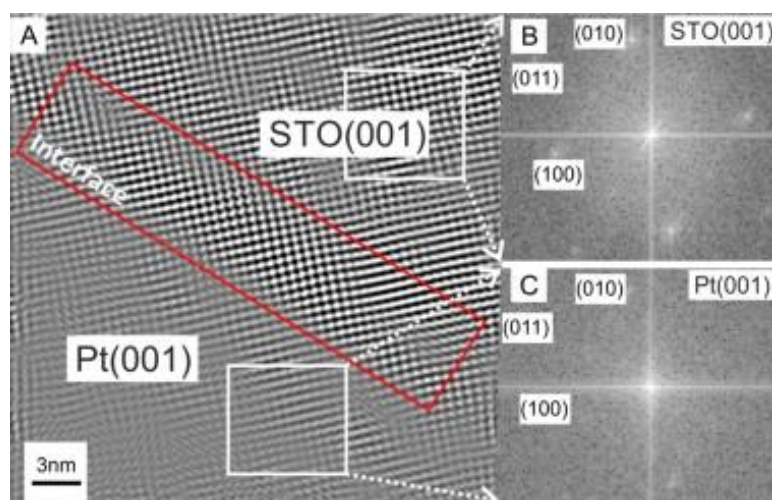
Son et al.⁵⁴ tutkivat sputteroinnilla (100)STO:lle valmistettujen platinakalvojen relaxoitumista ja rakenteen muutosta kalvon paksuuden funktiona. Kalvot kasvatettiin dc-sputteroinnilla STO-substraateille, joita oli kuumennettu 900 °C:ssa hapessa. Kasvatus tehtiin 700 °C:ssa puhtaassa argonissa, jonka paine oli 10 mTorr. Kasvunopeus oli 4,3 nm/min. Jos substraatteja ei kuumennettu ennen kasvatusta tai kasvatuslämpötila oli alle 400 °C, kalvot kasvoivat (111)-orientoituneina. AFM-kuvien (Kuva 19) perusteella 6 nm paksuiset kalvot eivät kattaneet koko substraattia,

mutta yli 13 nm paksuiset kalvot olivat yhteinäisiä. (100)-orientoituneiden platinakalvojen *in plane* -hilavakiot kasvoivat 3,905 Å:sta (13 nm Pt-kalvo) 3,916 Å:iin (65 nm Pt-kalvo). Vastaavasti *out of plane* -hilavakiot pienenevät kalvon paksuuden funktiona 3,938 Å:sta (13 nm kalvo) 3,934 Å:iin (65 nm kalvo). Ohuimmat kalvot olivat siis puristusjännittyneitä ja kalvojen paksuuntuessa ne relaksoituivat. AFM- ja TEM-kuvien (Kuva 20) perusteella paksummissa kalvoissa jännitys purkautui kaksostamalla. Koska kalvot ovat yhtenäisiä ja relaksoituvat hallitusti paksuuden funktiona, niitä voi käyttää pohjalektrodeina erilaisten keraamisten eristeiden epitaksiaalisessa kasvatuksessa esimerkiksi integroituihin piireihin.⁵⁴



Kuva 20: a) TEM-kuva STO:lle kasvatetusta, 39 nm paksuisesta platinakalvosta, kaksoset merkitty nuolilla. b) STEM-kuva 5 nm paksuisesta STO-kalvosta, joka on kasvatettu 67 nm paksuiselle platinaohutkalvolle.⁵⁴ Reproduced with permission from J. Son, J. Cagnon and S. Stemmer, J. Appl. Phys., **106**. Copyright 2009 AIP Publishing.

Kahsay et al.⁵⁶ kasvattivat epitaksiaalisia platinaohutkalvoja (100)STO:lle rf-sputteroinilla. Kasvatustemperatuurin (400 – 800 °C) ja -ajan (5 – 60 minuuttia) vaikutusta kalvoihin tutkittiin. Platinakohtio puhdistettiin ennen sputterointia. Kalvot kasvoivat matalissa lämpötiloissa tasaisesti kerros kerrokselta ja korkeammissa lämpötiloissa kolmiulotteisina saarekkeina, jotka paksuuden kasvaessa yhdistyivät ja peittivät substraatin. Alle 750 °C:ssa kasvatettujen kalvojen XRD-kuvaajissa näkyi platinan (100)-, (110)- ja (111)-piikkejä, korkeammissa lämpötiloissa kasvatettujen kalvojen kuvaajissa vain (100)-piikkejä, joiden puoliarvoleveys oli 0,22°. Kalvojen paksuuntuessa piikit levenivät hieman, minkä perusteella niiden kiteisyys heikkeni. Kalvoissa todettiin puristusjännitystä *in plane* -suunnassa. Kalvot olivat epitaksiaalisia myös AFM- ja TEM-kuvien (Kuva 21) perusteella.⁵⁶



Kuva 21: a) HRTEM-kuva noin 20 paksuisesta 800 °C:ssa kasvatetusta platinakalvosta. b) ja c) elektronidifraktiokuvat neliöillä merkityistä alueista.⁵⁶ Reproduced with permission from A. Khsay, M. C. Polo, C. Ferrater, J. Ventura, J. M. Rebled and M. Varela, Appl. Surf. Sci., **306**, 23-26. Copyright 2014 Elsevier.

Kasai et al.⁵⁵ tutkivat jännityksen vaikutusta platinakalvojen katalyyttisiin ominaisuuksiin. Epitaksiaalisia (100)-platinaohutkalvoja kasvatettiin (100)STO-substraateille dc-sputteroinnilla. Substraatit kuumennettiin ennen kasvatusta 950 °C:ssa ilmassa mekaanisten jännitysten poistamiseksi. Noin 50 nm paksuiset platinakalvot sputteroitettiin lämpötiloissa 400, 600, 700 tai 750 °C. XRD-mittausten perusteella 400 °C:ssa kasvatetut kalvot koostuivat vain (111)-platinasta. Kasvatustemperatuurin kasvaessa (100)- ja (110)-orientaatioiden osuus kasvoi, kunnes 750 °C:ssa kalvo oli yli 99 % (100)-orientoitunutta. Muutoksen arvioitiin johtuvan siitä, että matalammissa lämpötiloissa orientaation määrittää ensisijaisesti kalvon pintaenergia, korkeammissa lämpötiloissa metalli-eriste-rajapinnan energia. Kun substraatin lämpötila kasvaa, Pt-O-sidoksia voi muodostua enemmän. AFM-mittausten perusteella myös kalvojen epätasaisuus kasvoi kasvatustemperatuurin noustessa. 750 °C:ssa kasvatettu kalvo muodostui noin 500 nm leveistä ja 40 – 50 nm korkeista saarekkeista, joiden pinta oli tasainen. Saarekkeiden muodostumisen takia kalvot eivät olleet johtavia.⁵⁵

Pyeon et al.⁴⁹ kasvattivat platinaohutkalvoja ALD:llä käyttäen lähtöaineena metyyliisiklopentadienyli-trimetyyliplatinaa [(MeCp)PtMe₃] ja hapettimena happi- tai otsonikaasua. (100)STO-substraatit etsättiin ennen kalvojen kasvatusta NH₄F:HF-liuoksessa ja kuumennettiin 1000 °C:ssa hapessa, jotta niihin saataisiin TiO₂-pinta. Kasvatustemperatura oli 220 – 350 °C. Platinan (200)-piikki näkyi XRD-mittauksissa

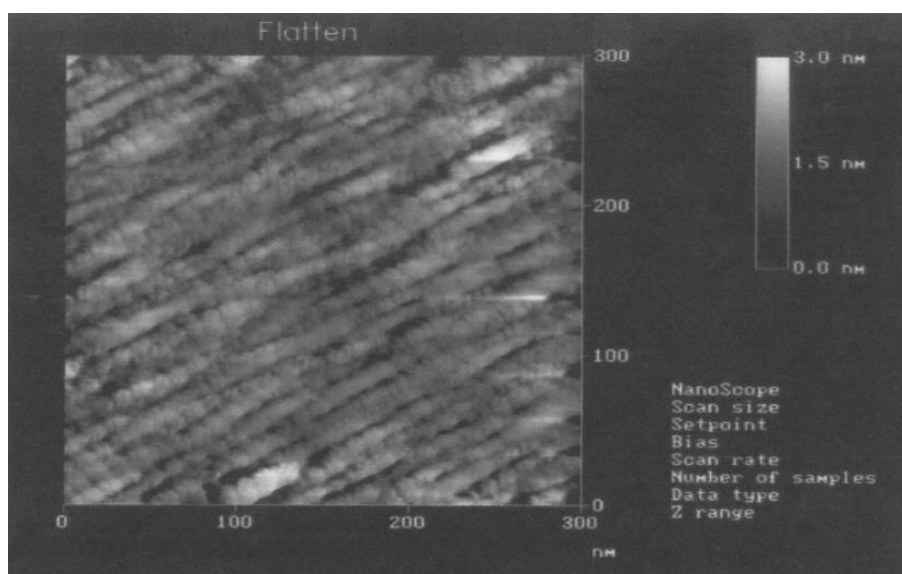
vain yli 300 °C:ssa kasvatetuissa kalvoissa, matalammissa lämpötiloissa kasvatetuissa kalvoissa näkyi vain (111)-piikki. Mittausten perusteella korkeampi lämpötila lisäsi (100)-orientaation osuutta (111)-orientaatioon verrattuna, kun hapettimena käytettiin happea, mutta otsonia käytettäessä kalvot olivat (111)-orientoituneita kaikissa lämpötiloissa. Eron arvioitiin XPS-mittausten perusteella johtuvan siitä, että otsonin käyttö lisäsi Pt-O-sidosten määrää, mikä pienentää Pt(111)||STO(100)-rajapinnan energiaa.⁴⁹

4.9 Muut metalliohukalvot

Metallisissa monikerrosrakenteissa voi esiintyä monia hyödyllisiä ominaisuuksia, kuten kohtisuoraa magneettista anisotropiaa tai suurta magnetoresistanssia (Giant Magnetoresistance, GMR).^{46,59} Harp et al.⁴⁶ kasvattivat EBE:llä epitaksiaalisia (110)-kupari- ja (110)-kobolttiohukalvoja magneettisten monikerrosrakenteiden tutkimista varten. Kobolttikalvot kasvatettiin 3 nm paksuisille (110)-platinakalvoille, jotka oli kasvatettu (110)STO:lle. Kupari kasvatettiin kobolttikalvon päälle, koska koboltin hilavakio poikkeaa STO:n hilavakiosta vähemmän. Koboltti- ja kuparikalvot kasvatettiin muuten kuin platinakalvot, mutta kupari höyrytettiin elektronisuihkun sijaan Knudsen-kennolla. Kobolttikalvot olivat noin 2 nm paksuisia ja diffundoituivat platinakalvoihin. Koboltin päälle kasvatettiin 0 °C:ssa 0,1 – 20 nm paksuinen kuparikalvo, jonka päälle kuparia kasvatettiin lisää 100, 250 tai 500 °C:ssa, kunnes kuparin paksuus oli 50 – 100 nm. Kaikissa lämpötiloissa kasvatetut kalvot olivat XPS- ja Kikuchi-diffraktion perusteella (110)-orientoituneita. 100 ja 250 °C:ssa kasvatettujen kalvojen pinnat olivat epätasaisia, mutta 500 °C:ssa kasvatettujen tasaisia.⁴⁶

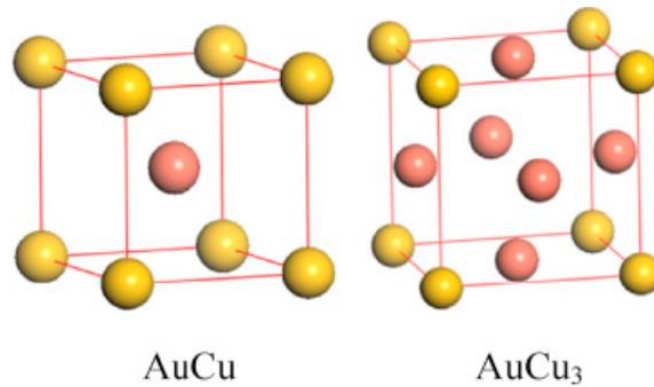
Ono ja Shinjo⁵⁹ kasvattivat EBE:llä epitaksiaalisia rauta-kromimonikerros-ohukalvoja (100)STO:lle. Kasvatus tehtiin kolmenlaisille substraateille: atomaarisesti tasaisille, hieman epätasaisille sekä <010>-suuntaan porrastetuille. 6 Å rautaa kasvatettiin substraatin lämpötilassa 50 °C, kalvo kiteytettiin 280 °C:ssa ja kalvon päälle kasvatettiin [Fe(6Å)/Cr(10Å)]₂₀ monikerrosrakenne 200 °C:ssa. RHEED-mittausten perusteella rautakalvojen orientaatio atomaarisesti tasaisilla substraateille oli täysin Fe[110]||STO[100], mutta epätasaisilla substraateilla esiintyi myös Fe[111]||STO[100]-saarekkeita. XRD-mittausten perusteella rauta- ja kromikerrosten rajapinnat olivat terävät. STM-kuvien (Kuva 22) perusteella

porrastetuille substraateille kasvatetut kalvot koostuivat terassien levyisistä kiteistä. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli $36 \mu\Omega\text{cm}$. GMR oli suurempi atomaarisen tasaisille substraateille kasvatetuissa kalvoissa niiden hyvän kiteisyyden takia. Porrastetuille substraateille kasvatetuissa kalvoissa GMR oli suurempi terassien suunnassa kuin niitä kohtisuoraan.⁵⁹



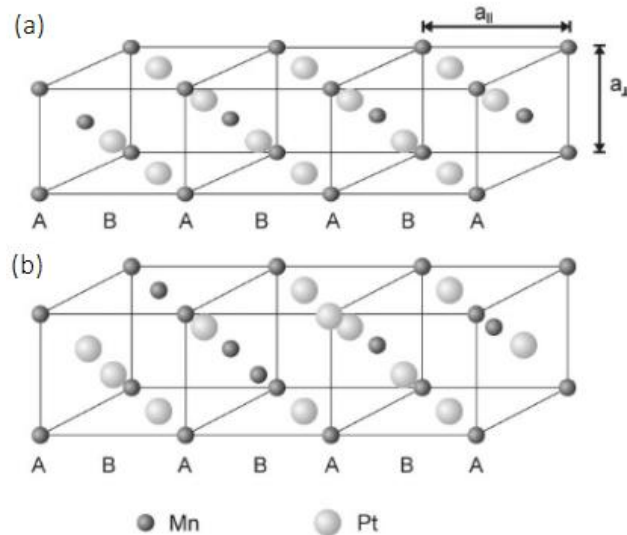
Kuva 22: STM-kuva $[\text{Fe}(6 \text{ \AA})/\text{Cr}(10 \text{ \AA})]_5$ -monikerrosrakenteesta, joka on kasvatettu 1° vinoon leikatulle (100)STO:lle.⁵⁹ Reproduced with permission from T. Ono and T. Shinjo, Surface Science, **438**, 341-346. Copyright 1999 Elsevier.

3d-siirtymämetallien (TM) ja platinametallien seosten magneettiset ominaisuudet, kuten magneettinen anisotropia ja suuri magneto-optinen Kerr-rotaatio, mahdollistavat niiden käytön esimerkiksi magneto-optisissa muisteissa.⁶⁸ Stoikiometriasta riippuen seokset voivat kiteytyä joko $L1_0$ -rakenteeseen (AuCu-rakenne, TMPt) tai $L1_2$ -rakenteeseen (AuCu_3 -rakenne, TM_3Pt ja TMPt_3 , Kuva 23).⁶⁵



Kuva 23: AuCu- ja AuCu₃-rakenteet.⁶⁶ Reproduced with permission from G. Kong, X. Ma, Q. Liu, Y. Li and Z. Liu, Physica B: Condensed Matter, **533**, 58-62. Copyright 2018 Elsevier.

Borgschulte et al.⁶⁷ kasvattivat epitaksiaalisia Mn_xPt_{1-x}-ohutkalvoja, joissa mangaanin määrä vaihteli 0 ja 38 at%:n välillä. Kun Mn:Pt-suhde on 1:3, kalvot kiteytyvät L1₂-rakenteeseen, joka on ferromagneettinen, kuutiollinen ja sen hilavakio vastaa lähes täysin STO:n hilavakiota. Kalvoja kasvatettiin (100)-STO:lle MBE:lla ja niiden magneettisia ominaisuuksia tutkittiin. Substraattien lämpötila kasvatuksessa oli 500 – 700 °C ja kalvon kasvunopeus 0,6 nm/min. Kalvot kasvoivat RHEED-mittausten perusteella saarekkeina, jotka kasvoivat yhteen niiden ollessa noin 40 nm paksuisia. Yli 60 nm paksuiset kalvot kasvoivat monikiteisinä mangaanin määrästä riippumatta. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia sekä Mn_xPt_{1-x}(001)||STO(001)- ja Mn_xPt_{1-x}[100]||STO[100]-orientoituneita, kun ne olivat 50 nm paksuisia. *Out of plane* -hilavakio määritettiin diffraktogrammeista mangaanin määrän funktiona. Kun mangaania oli yli 38 at%, kalvo muodostui tetragonaalisesta L1₀-faasista, jossa mangaaniatomit sijoittuvat ensisijaisesti samoilta kidetasoille (Kuva 24 a). Tämän takia *out of plane* -hilavakio oli pienempi kuin bulkkimateriaalissa. Kun mangaanin määrä pieneni, myös kalvon jännitys pieneni, mikä lisäsi todennäköisyyttä, että atomit sijoittuvat hilaan satunnaisesti (Kuva 24 b) ja hilavakio lähestyi bulkkiarvoa. Myös kalvojen saturaatiomagnetisaatio riippui mangaanin määrästä ja saavutti maksiminsa sen ollessa 33 at%. Curie-lämpötila oli kalvoissa korkeampi kuin bulkkiarvo kalvojen jännityksen takia. Kalvoissa mitattiin myös mangaanin määrästä riippuva Kerr-ilmiö, jonka oli suurimmillaan -0.82° 1,2 eV jännitteellä.⁶⁷



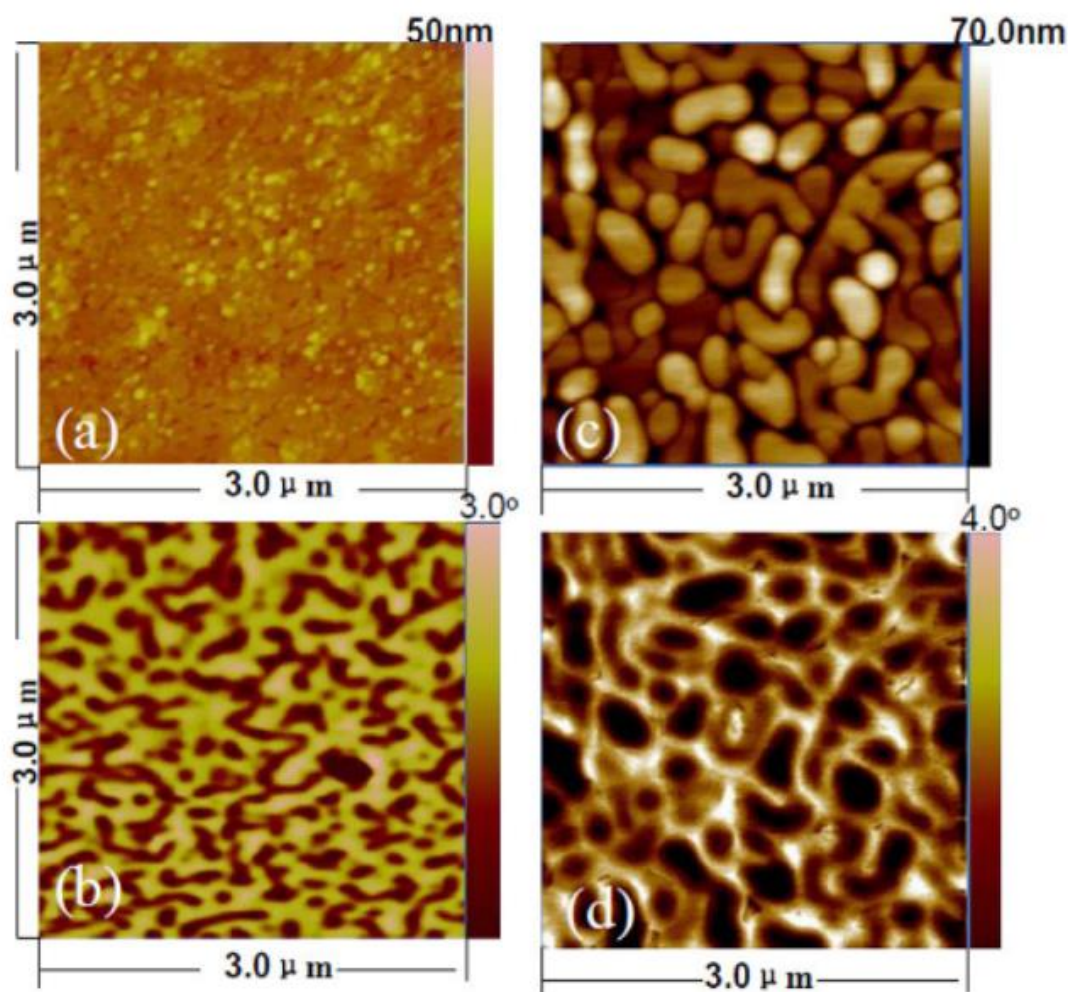
Kuva 24:a) järjestäytynyt tetragonaalinen AuCu-rakenne, jossa mangaaniatomit sijaitsevat A-tasoilla ja platina-atomit B-tasoilla, b) kuutiollinen faasi, jossa atomit ovat jakautuneet statistisesti.⁶⁷ Reproduced with permission from A. Borgschulte, D. Menzel, T. Widmer, H. Bremers, U. Barkow and J. Schoenes, J. Magn. Magn. Mater., **205**, 151-160. Copyright 1999 Elsevier.

Borgschulte et al.⁶⁵ kasvattivat myös epitaksiaalisia $\text{Cr}_x\text{Pt}_{1-x}$ -ohutkalvoja kuten $\text{Mn}_x\text{Pt}_{1-x}$ -kalvoja (111)- ja (001)STO:lle. Platinaa höyrystettiin elektronisuihkulla ja kromia effuusiokennosta UHV:ssa. $\text{Mn}_x\text{Pt}_{1-x}$ -kalvojen tavoin nämäkin kalvot kasvoivat epitaksiaalisina saarekkeina, kunnes kriittisessä paksuudessa saarekkeet kasvoivat yhteen. RHEED-mittausten perusteella kalvojen orientaatio oli $\text{Cr}_x\text{Pt}_{1-x}(001)\parallel\text{STO}(001)$, $\text{Cr}_x\text{Pt}_{1-x}[100]\parallel\text{STO}[100]$ sekä $\text{Cr}_x\text{Pt}_{1-x}(111)\parallel\text{STO}(111)$, $\text{Cr}_x\text{Pt}_{1-x}[1\bar{1}0]\parallel\text{STO}[1\bar{1}0]$. Fotoemissiomittausten perusteella sekä kiteiden orientaatio että kalvojen kemiallinen järjestyneisyys vaikuttivat niiden elektroniseen rakenteeseen ja magneettisiin ominaisuuksiin.⁶⁵

Dong et al.⁶² kasvattivat epitaksiaalisia L1₀-järjestäytyneitä $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -ohutkalvoja (001)STO:lle sputteroimalla. $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -kalvot ovat magneettisesti anisotroopisia ja niiden hilavakio poikkeaa STO:n hilavakiosta 1,44 %. Noin 20 nm paksuiset kalvot, joissa x vaihteli välillä 0,35 – 0,60, kasvatettiin korkeassa tyhjiössä sputteroimalla rauta- ja platinakohtioita. Argonin osapaine kammiossa oli 10 mTorr ja kasvatuslämpötila 380 °C. XRD-mittausten perusteella kalvot, joissa $x > 0,35$, olivat epitaksiaalisia ja niiden orientaatio oli $\text{FePt}(001)\parallel\text{STO}(001)$. Kalvoissa, joissa $x = 0,35$, esiintyi (100)-kiteiden lisäksi (110)-orientoituneita kiteitä. Raudan määrän vähentyessä kalvoista tuli RSM-mittausten perusteella relaxoituneempia ja niiden

mosaiikkisuus kasvoi. STO:lle kasvatettujen kalvojen magneettinen anisotropia oli myös suurempi kuin MgO:lle ja KTO:lle kasvatettujen kalvojen, koska STO:lle kasvatetut kalvot olivat pienestä hilavakioiden erosta johtuen epitaksiaalisempia.⁶²

Myös Zhang et al.⁶⁴ kasvattivat $L1_0$ -(001)FePt-ohutkalvoja sputteroimalla. 32 rauta- ja platinakerrosta (Fe 1,2 nm, Pt 0,8 nm) kasvatettiin magnetronisputteroinnilla (001)STO:lle 400 tai 500 °C:ssa. Sputterointi tehtiin argonkehässä, jonka paine oli 0,55 Pa. Sputteroinnin jälkeen 27 nm paksuisia kalvoja kuumennettiin kammiossa kasvatuslämpötilassa. XRD-mittausten perusteella molemmassa lämpötiloissa kasvatetut kalvot olivat epitaksiaalisia, (001)-orientoituneita ja $L1_0$ -järjestäytyneitä. (002)- ja (003)-piikit olivat jakautuneita ja niitä vastaavat alkeiskopin c-akselin arvot olivat 3,75 ja 3,69 Å 400 °C:ssa kasvatetuille sekä 3,72 ja 3,69 Å 500 °C:ssa kasvatetuille kalvoille. Kalvot koostuivat tämän perusteella sekä relaksoituneista että jännittyneistä kiteistä. Relaksoituneen FePt:n osuus oli (300)-piikkien integroitujen intensiteettien perusteella 30 % 400 °C:ssa kasvatetuissa kalvoissa ja 84 % 500 °C:ssa kasvatetuissa kalvoissa. AFM-kuvien (Kuva 25 a ja c) perusteella 400 °C:ssa kasvatetut kalvot olivat tasaisia ja niiden keskimääräinen karkeus oli 3,05 nm. 500 °C:ssa kasvatetut kalvot muodostuivat selkeärajaisista kiteistä ja niiden keskimääräinen karkeus oli 12,8 nm. Kiteet olivat halkaisijaltaan noin 300 nm kokoisia ja vastasivat MFM-mittausten (Kuva 25 c ja d) perusteella erillisiä magneettisia alueita. Myös magnetokiteinen anisotropia sekä kohtisuora koersiivisuus olivat suurempia 500 °C:ssa kasvatetuissa kalvoissa niiden suuremman tetragonaalisen suhteen c/a takia.⁶⁴



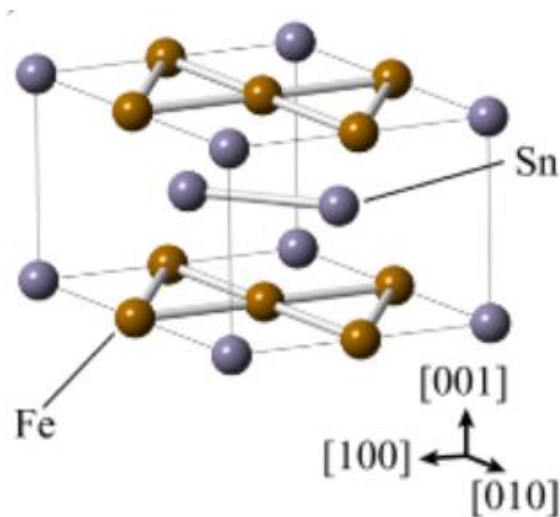
Kuva 25: AFM- (a ja c) ja MFM-kuvat (b ja d) (100)STO:lle kasvatetuista FePt-kalvoista, jotka on kasvatettu 400 °C:ssa (a ja b) tai 500 °C:ssa (c ja d).⁶⁴ Reproduced with permission from A. M. Zhang, X. S. Wu, S. L. Tang and S. M. Zhou, Chem. Phys. Lett., **654**, 135-138. Copyright 2016 Elsevier.

Numata et al.⁶⁸ kasvattivat FePt-, FePd- ja CoPt-ohutkalvoja (001)STO:lle sputteroimalla. Substraatit puhdistettiin kuumentamalla niitä 600 °C:ssa. Kalvot kasvatettiin rf-magnetronisputteroinnilla Fe_{0,5}Pt_{0,5}-, Fe_{0,5}Pd_{0,5}- ja Co_{0,5}Pt_{0,5}-kohtioista 600 °C:ssa ja 0,67 Pa argonin paineessa. Kasvunopeus oli 0,02 nm/s ja kalvot olivat noin 40 nm paksuisia. RHEED- ja XRD-mittausten perusteella FePd-kalvojen orientaatio oli täysin FePd(001)||STO(001), FePd[100]||STO[100], mutta FePt- ja CoPt-kalvot sisälsivät lisäksi kiteitä, joiden orientaatio oli FePt/CoPt(100)||STO(001), FePt/CoPt[010]||STO[100] tai FePt/CoPt(100)||STO(001), FePt/CoPt[001]||STO[100]. Jälkimmäisten kiteiden osuus FePt-kalvoissa oli 60 % ja CoPt-kalvoissa 52 %.⁶⁸

Wang et al.⁶⁰ kasvattivat MBE:llä (001)STO:lle epitaksiaalisia Fe_xPd_{1-x}-kalvoja, joissa 0,30 < x < 0,78,. Noin 50 nm paksuiset kalvot kasvatettiin 500 °C:ssa 10⁻⁹ mbar

paineessa nopeudella 2 nm/min. XRD-mittausten perusteella kalvot, joissa $0,30 < x < 0,55$, olivat fcc-rakenteisia ja niiden *out of plane* -hilavakio vastasi lähes STO:n hilavakiota. Hilavakio pieneni hieman raudan määrän kasvaessa. Kun $x < 0,67$, kalvoissa näkyi lisäksi raudan bcc-hilan (002)-piikki, ja kun $x > 0,78$, kalvoissa näkyi pelkkä raudan piikki.⁶⁰

Harton et al.⁶¹ kasvattivat epitaksiaalisia Pd₃Fe-ohutkalvoja (001)STO:lle MBE:llä. Substraatit puhdistettiin keittämällä niitä metanolissa ja kuumentamalla UHV:ssä 485 °C:ssa. Kaikkien kalvojen kasvatus aloitettiin palladiumkerroksella, koska se mahdollistaa epitaksiaalisen kasvun eikä reagoi STO:n hapen kanssa. Substraatit pidettiin 178 °C:ssa, raudan effuusiokenno 1298 °C:ssa ja palladiumin effuusiokenno 1251 °C:ssa sekä paine 3×10^{-9} Torrissa. Rauta- ja palladiumkerroksia kasvatettiin vuorotellen niin että kalvojen kokonaisstoikiometria oli Pd₃Fe: 19 nm Pd, 5 nm Fe, 38 nm Pd ja 10 nm Fe. Lopuksi kalvot kuumennettiin 550 °C:ssa atomien diffuusion mahdollistamiseksi. Ennen kuumennusta mitattujen RHEED-kuvien perusteella Pd- ja Fe-kerrokset olivat toisiinsa nähden 45° kulmassa, $\text{Fe} \langle 110 \rangle \parallel \text{Pd} \langle 100 \rangle$. Kuumennuksen jälkeen kalvot koostuivat XRR-mittausten perusteella yhdestä kerroksesta. XRD:n perusteella suurin osa kalvoista oli (001)-orientoitunutta Pd₃Fe-faasia, jonka lisäksi kalvoissa oli myös jonkun verran PdFe-faasia. Koska XRD-kuvaajissa havaittu (001)Pd₃Fe-piikki oli melko heikko (002)-piikkiin verrattuna, kalvot eivät olleet täysin järjestäytyneitä.⁶¹



Kuva 26: FeSn:n kiderakenne.⁶⁹ Reproduced with permission from H. Inoue, M. Han, L. Ye, T. Suzuki and J. G. Checkelsky, Appl. Phys. Lett., **115**. Copyright 2019 Elsevier.

FeSn on antiferromagneettinen metalli, jossa rauta-atomit muodostavat kaksiulotteisen, kulumistaan yhdistyneiden kolmioiden kerroksen (Kagome-hila, Kuva 26) ja tina-atomit hunajakennomaisen hilan.⁶⁹ Inoue et al.⁶⁹ kasvattivat epitaksiaalisia FeSn-ohutkalvoja (111)STO:lle MBE:llä. Substraatit puhdistettiin asetonilla, metanolilla, kuumennuksella 1050 °C:ssa ja sonikoinnilla vedessä. Ennen kasvatusta substraatit kuumennettiin vielä kammiossa 600 °C:een. Rautaa ja tinaa höyrystettiin effuusiokennoista suihkujen paineiden suhteessa 1:2,2 150 °C:ssa oleville substraateille. Osalle kalvoista höyrystettiin amorfinen BaF₂-kerros. Lopuksi kalvot kuumennettiin 500 °C:ssa. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia ja orientoituneet FeSn(001)||STO(111). Kalvoissa oli substraateista johtuvaa jännitystä 0,2 %. Kalvojen *in plane* -orientaatio oli enimmäkseen FeSn(201)||STO(101), mutta niissä havaittiin myös jonkun verran kiteitä, jotka olivat 30° kulmassa. XRR-mittausten perusteella BaF₂-pinnoitettu kalvo oli 25,5 nm paksuisinen. Kaikki kalvot olivat metallisia; BaF₂-pinnoitetun ja 500 °C:ssa kuumennetun kalvon resistiivisyys huoneenlämmössä oli 194 μΩcm ja pinnoittamattoman sekä kuumentamattoman 102 μΩcm.⁶⁹

5 Oksidit

Taulukko 4: yhteenveto STO:lle kasvatetuista oksideista

Yhdiste	Hilarakenne	Hilavakio ja ero STO:n vakioon	Kasvatusmenetelmä	Kasvatustemperatura
VO ₂	Mono-kliininen	a=12,0 Å (+208 %) b=3,70 Å (-5,4 %) c=6,42 Å (+64 %)	PLD	500 °C [70, 71, 72]
IrO ₂	Tetrako-naalinen	a=4,50 Å (+15 %) c=3,16 Å (-19 %)	PLD	200 – 600 °C [73]
SrVO ₃	Kuutiollinen	3,84 Å (-1,7 %)	Laser-MBE	630 °C [77], 650 – 750 °C [76], 700 °C [78]
			PLD	710 °C [74], 760 °C [75]
Ca _{0,5} Sr _{0,5} VO ₃	Kuutiollinen	4,01 Å (+2,6 %)	PLD	950 °C [79]
La _{0,7} Sr _{0,3} VO ₃	Pseudo-kuutiollinen	3,94 Å (+7,7 %)	PLD	600 °C [80]
La _x Sr _{1-x} MnO ₃	Kuutiollinen	3,90 – 3,94 Å (-0,5 % - +10 %)	Kasto-pyrolyysi, x=0,7	kuumennus 500 °C ja 1000 – 1500 °C [85]
			ELMOD, x=0,8	kuumennus 200 ja 500 °C [81]
			MOD, x=0,5 – 0,9	kuumennus 100, 500 ja 800 – 1000 °C [82]
			MBE, x=0,7	670 °C [4], 700 °C [88]

Taulukko 4: yhteenveto STO:lle kasvatetuista oksideista

Yhdiste	Hilarakenne	Hilavakio ja ero STO:n vakioon	Kasvatusmenetelmä	Kasvatustemperatura
			MOCVD	825 °C [83]
			Sputterointi, x=0,55 [86], x=0,43 – 0,52 [89]	650 °C, kuumennus 650 – 950 °C [86] 650 – 750 °C [89]
			PLD, x=0,7	540 °C [90] 650 – 850 °C [87]
La_xBa_{1-x}MnO₃	Kuutiollinen	3,91 Å (+0,2 %)	MOD, x=0,7	kuumennus 100, 500 ja 1000 °C [84]
			PLD, x=0,67 [91] x=0,67 – 0,95 [92]	730 °C, kuumennus 700 – 900 °C [92], 800 °C [91]
SrFeO₃	Kuutiollinen	3,85 Å (-1,4 %)	PLD	475 – 945 °C [95], 700 °C [94]
La_{1-x}Sr_xCoO₃	Kuutiollinen	3,83 Å (-2,2 %), kun x=0,5	CSD, x=0,5	Kuumennus 150, 400 ja 600 – 700 °C [97]
			MOD, x=0,7	Kuumennus 100, 500 ja 600 – 1000 °C [98]
			Sputterointi, x=0,5	700 °C [96]
			PLD, x=0 – 0,5	800 °C [101], 830 °C, kuumennus 800 °C [99]
			Kasto-pyrolyysi, x=0,5	Kuumennus 110, 300 ja 800 °C [102]
Nd_{1-x}Sr_xCoO₃	Kuutiollinen	5,34 – 5,49 Å (+37 – +41 %), (110) +93 – +99 %	Sputterointi, x=0 – 0,5	700 °C, kuumennus 900 °C [100]
LaNiO₃	Kuutiollinen	3,83 Å (-1,1 %)	ALD	275 °C, kuumennus 750 °C [103]
			Sputterointi	150 – 600 °C [105] 200 – 300 °C [104]
			MOD	Kuumennus 450 – 600 ja 550 – 900 °C [113]
			Sooli-geeli	Kuumennus 110, 500 ja 750 °C [107], kuumennus 700 °C [106]
			PLD	450 – 700 °C [110], 500 – 750 °C [111], 600 – 700 °C [112] 700 °C [108, 109]
NdNiO₃	Kuutiollinen	3,81 Å (-2,5 %)	Sputterointi	250 °C, kuumennus 800 °C [116]
			PLD	650 °C, kuumennus 500 °C [118], 670 – 630 °C [117], 675 °C [114], 700 °C [115]
NdCo_xNi_{1-x}O₃	Kuutiollinen	3,81 Å (-2,5 %)	PAD, x=0 – 0,1	Kuumennus 700 ja 900 °C [119]

Taulukko 4: yhteenveto STO:lle kasvatetuista oksideista

Yhdiste	Hilarakenne	Hilavakio ja ero STO:n vakioon	Kasvatusmenetelmä	Kasvatustemperatura
SrMoO₃	Kuutiollinen	3,98 Å (+1,8 %)	PLD	500 – 700 °C [122], 560 – 640 °C [120], 650 °C [121]
Sr₂MoO₄	Ortorombinen	a=3,92 Å (+0,3 %) c=12,86 Å	PLD	885 °C [124]
Sr₂FeMoO₆	Kuutiollinen	7,89 Å (+102 %)	PLD	900 °C [10]
			Sputterointi	800 °C [126]
SrRuO₃	Pseudo-kuutiollinen	3,93 Å (+0,6 %)	Sputterointi	680 °C [128]
			PLD	630 – 880 °C [127] 700 °C [119]
			MOCVD	670 – 760 °C [129]
BaRuO₃	Heksagonaalinen Ortogonalinen	a=5,75 Å (+47,2 %) c=21,61 Å (+454 %) a=5,74 Å (+47,0 %) c=9,50 Å (+143 %)	PLD	700 °C [12]
			Sputterointi	650 °C [130]
CaRuO₃	Pseudo-kuutiollinen	3,83 Å (-2,0 %)	MOCVD	750 °C [131]
CaRu_{1-x}Ti_xO₃	Kuutiollinen	3,83 Å (-2,0 %)	Sooli-geeli	Kuumennus 300 ja 900 °C [132]
CaRu_{1-x}Mn_xO₃	Kuutiollinen	3,73 – 3,83 Å (-4,5 – -2,0 %)	Sooli-geeli	Kuumennus 300 ja 900 °C [132]
SrRu_{1-x}Ti_xO₃	Kuutiollinen	3,91 – 3,93 Å (0 – +0,6 %)	Sputterointi	600 °C [133]
Sr₂CrWO₆	Kuutiollinen	7,83 Å (+89 %)	PLD	800 °C [134, 136]
SrIrO₃	Ortorombinen	a=5,60 Å (+43 %) b=5,58 Å (+43 %) c=7,89 Å (+102 %)	MOCVD	700 °C [137]
			PLD	500 – 800 °C [138], 730 °C [139]

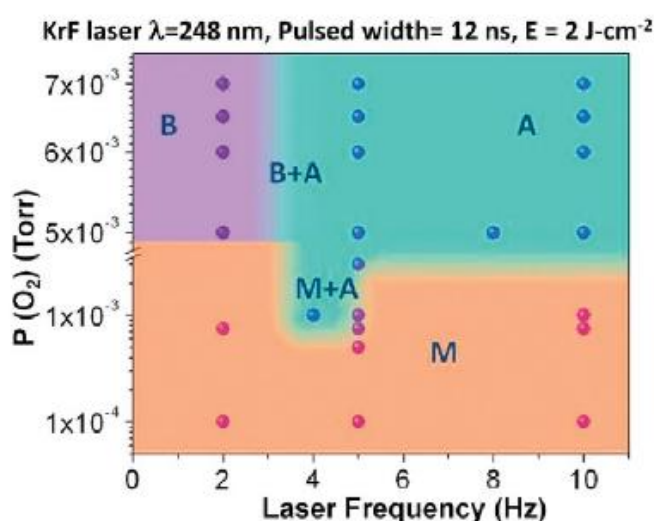
5.1 Vanadiinidioksidi

Vanadiinidioksidilla (VO₂) on neljä polymorfista muotoa, joista rutiilirakenteinen VO₂(R)-faasi sekä kerroksittainen metastabiili VO₂(B)-faasi johtavat sähköä, mutta monokliininen VO₂(M)-faasi ja tetragoninen VO₂(A)-faasi eivät ole johtavia.⁷⁰ B-faasia voidaan käyttää esimerkiksi litiumioniakkujen elektrodimateriaalina.⁷⁰ B-faasi on monokliininen, ja sen hilan *a*-vakio vastaa noin kolmea STO:n hilavakiota ja *b*-vakio yhtä STO:n hilavakiota.⁷⁰ Hilarakenteiden hyvä vastaavuus mahdollistaa B-faasin kasvattamisen, vaikka se on metastabiili.⁷⁰ Epitaksiaalisia vanadiinioksidiohukkalvoja on kasvatettu STO:lle esimerkiksi PLD:llä.⁷⁰⁻⁷²

Chen et al.⁷⁰ kasvattivat vanadiinidioksidin B-faasia (100)STO:lle PLD:llä. Eri paksuisia kalvoja kasvatettiin V_2O_5 -kohtiosta 500 °C:ssa hapen osapaineen ollessa 10 mTorr. XRD- ja TEM-tutkimusten perusteella kalvojen *c*-akseli oli kohtisuorassa STO:n (100)-tasoon. Kalvoissa oli myös eristävää M-faasia sitä enemmän mitä paksumpia ne olivat, mikä johti kalvojen johtavuuden laskuun 68 °C:ssa.⁷⁰

Myös Yang et al.⁷¹ kasvattivat vanadiinidioksidin B-faasia (100)STO:lle PLD:llä. Noin 70 nm paksuiset kalvot kasvatettiin V_2O_5 -kohtiosta 500 °C:ssa. Epitaksiaalisuudesta varmistuttiin XRD:llä ja STEM:illä; oksidin (001)-taso oli yhdensuuntainen substraatin (100)-tason kanssa. Kalvoja kuumennettaessa niiden optinen transmittanssi 1600 nm aallonpituudella pieneni -73 °C:ssa, mikä vastasi faasimuutosta puolijohteesta johtavaksi. Huoneenlämmössä kalvojen resistanssi oli kuitenkin yli tuhat ohmia.⁷¹

Srivastava et al.⁷² kasvattivat myös vanadiinidioksidin B- ja M-faaseja sekä metastabiilia A-faasia PLD:llä. Laserpulssien energiatiheys oli 2 J/cm² ja substraattien lämpötila 500 °C. Laserin taajuutta ja hapen osapainetta vaihdeltiin kasvunopeuden ja vanadiinin hapettumisasteen muuttamiseksi (Kuva 27). Kalvot olivat 60 nm (M- ja A-faasit) tai 40 nm (B-faasi) paksuisia. Matalassa hapen osapaineessa kasvatetut kalvot olivat puolijohtavaa M-faasia. Kun hapen osapaine oli suurempi kuin 5 mTorr ja lasertaajuus alle 3 Hz, kalvot olivat johtavaa B-faasia, korkeammilla taajuuksilla ne olivat eristävää A-faasia.⁷²

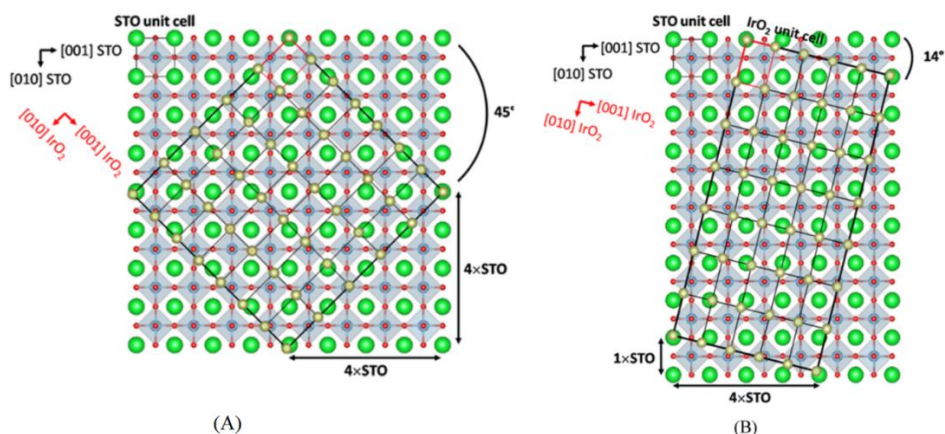


Kuva 27: Faasidiagrammi PLD:llä kasvatetun vanadiinidioksidin eri muodoista.⁷²
Distributed under a Creative Commons Attribution (CC BY 3.0) Licence.

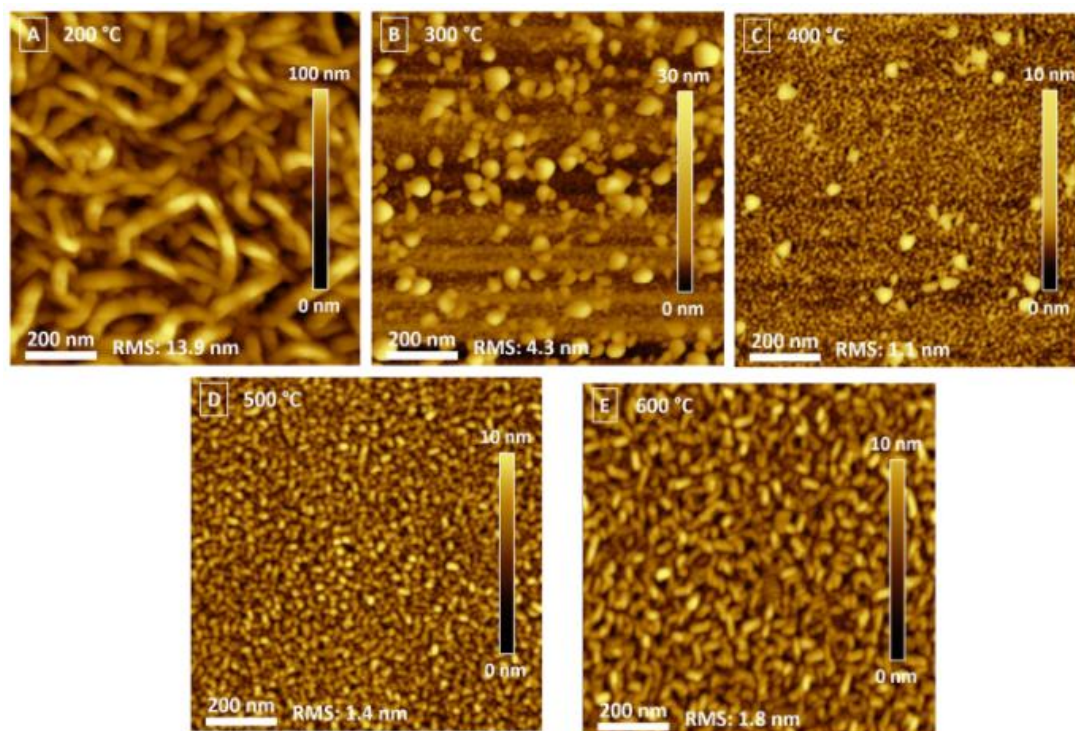
5.2 Iridiumoksidi

Iridiumoksidi (IrO_2) on johtava yhdiste, jolla on tetragonaalinen kiderakenne, jonka hilavakiot ovat $a = 4,50 \text{ \AA}$ ja $c = 3,16 \text{ \AA}$.⁷³ Iridiumoksidi katalysoi hyvin hapen muodostumista, joten sitä voidaan käyttää veden hajottamiseen.⁷³

Buvat et al.⁷³ kasvattivat epitaksiaalisia (100)- IrO_2 -ohukalvoja (001)STO:lle PLD:llä. Kasvatus eri lämpötiloissa vaikutti kalvojen IrO_6 -oktaedrien vääristymiin ja sitä kautta kalvojen katalyyttiseen aktiivisuuteen. Noin 45 nm paksuiset kalvot kasvatettiin iridiumkohtiosta 60 000 laserpulsilla, joiden energiatiheys oli 6 J/cm^2 . Hapen osapaine kammiossa oli 100 mTorr ja kasvatuslämpötila välillä 25 – 600 °C. Alle 200 °C:ssa kasvatetut kalvot olivat XRD-mittausten perusteella amorfisia ja kiteisyys parani korkeammissa kasvatuslämpötiloissa. Kalvoissa esiintyi substraattien aiheuttamaa vetojännitystä. Jännitys pieneni kasvatuslämpötilan kasvaessa, ja 600 °C:ssa kasvatettujen kalvojen *out of plane* -hilavakio vastasi bulkkiarvoa. Kalvoissa esiintyi kahta orientaatiota *in plane* -suunnassa: IrO_2 -alkeiskopit olivat 45° tai 14° kulmassa STO:n alkeiskoppeihin nähden (Kuva 28). 14° kulmassa olevien kiteiden osuus kalvoista oli noin 75 % kasvatuslämpötilasta riippumatta. AFM-mittausten perusteella 200 °C:ssa kasvatetut kalvot koostuivat 80 nm korkuisista filamenteista, 300 °C:ssa kasvatetut kalvot 15 – 20 nm korkuisista pyöreistä ulkonemista ja 400 – 600 °C:ssa kasvatetut kalvot soikion muotoisista kiteistä, joiden koko kasvoi kasvatuslämpötilan mukaan (Kuva 29). Sähkökemiallisten mittausten perusteella 400 ja 500 °C:ssa kasvatetut kalvot olivat tehokkaimpia katalyyttejä hapen muodostumiselle emäksisessä liuoksessa, minkä arvioitiin johtuvan IrO_6 -oktaedrien vääristymisestä kalvojen rakenteen muuttuessa tetragonaalisesta ortorombiseksi.⁷³



Kuva 28: $(100)\text{IrO}_2:n$ in plane -orientaatiot $(100)\text{STO}$:lla: A) 45° ja B) 14° substraattiin nähden.⁷³ Reproduced with permission from G. Buvat, M. J. Eslamibidgoli, A. H. Youssef, S. Garbarino, A. Ruediger, M. Eikerling and D. Guay, ACS Catal., **10**, 806-817. Copyright 2020 American Chemical Society.



Kuva 29: AFM-kuvia eri lämpötilassa kasvatetuista IrO_2 -kalvoista.⁷³ Reproduced with permission from G. Buvat, M. J. Eslamibidgoli, A. H. Youssef, S. Garbarino, A. Ruediger, M. Eikerling and D. Guay, ACS Catal., **10**, 806-817. Copyright 2020 American Chemical Society.

5.3 Vanadiinia sisältävät oksidit

Strontiumvanadaatti (SrVO_3 , SVO) on läpinäkyvä johtava oksidi, jolla on kuutiollinen perovskiittirakenne, jonka hilavakio on $3,84 \text{ \AA}$, eli se poikkeaa STO :n

hilavakiosta -1,7 %.^{74,75} Epitaksiaalista strontiumvanadaattia on kasvatettu STO:lle MBE:llä⁷⁶⁻⁷⁸ ja PLD:llä.^{74,75} Strontiumvanadaatin mahdollisia käyttökohteita ovat esimerkiksi kiinteäoksidipolttokennot,^{75,79} läpinäkyvät johteet⁷⁵ ja kokonaan oksidista muodostuvat heterorakenteet puolijohdteollisuudessa.^{78,75} Epitaksiaalisia SVO-kalvoja on kasvatettu STO:lle esimerkiksi MBE:llä^{76,78} ja PLD:llä.^{74,75,79,80}

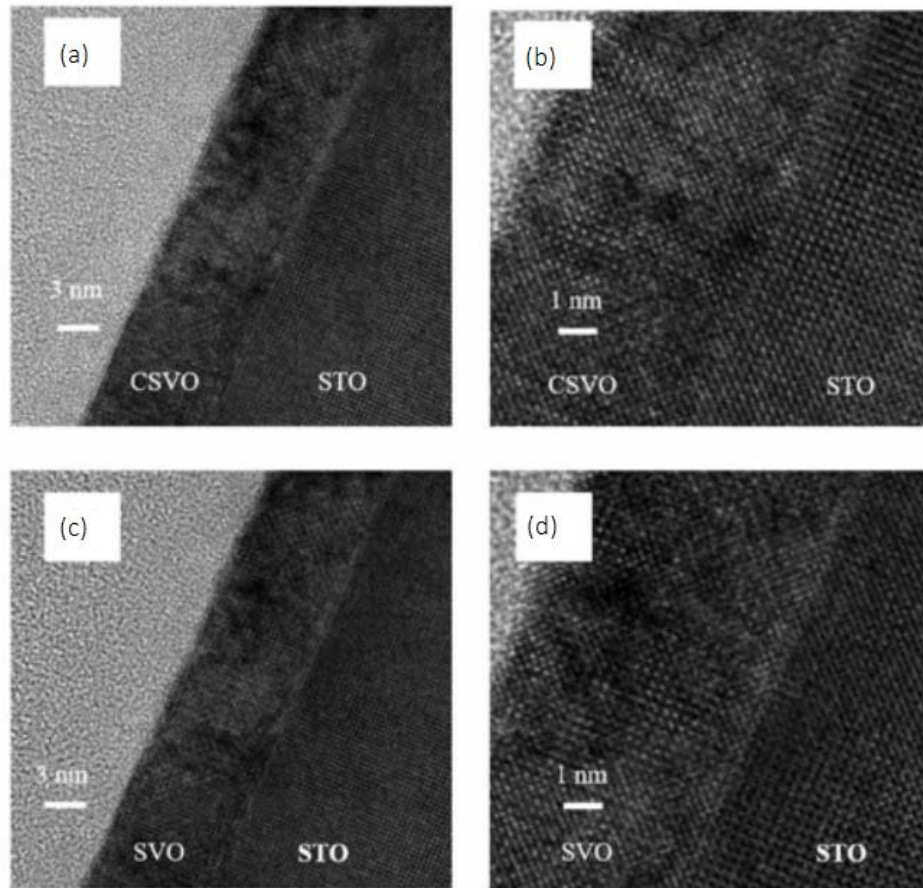
Nagata et al.⁷⁶ kasvattivat epitaksiaalisia SrVO_{3-x} -kalvoja laser-MBE:llä. SVO-kohtiota säteilytettiin laserilla, jonka energiatiheys oli 1 J/cm^2 . Kalvot kasvatettiin (100)STO-substraateille, joiden lämpötila oli $650 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$. RHEED-mittausten perusteella kasvu oli kerroksittaista ja kasvunopeus $3,3 \text{ \AA/min}$. Kalvot olivat noin 60 nm paksuisia ja XRD-mittausten perusteella epitaksiaalisia. $700 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa kasvatettujen kalvojen resistiivisyys oli noin $2000 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ ja $650 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa kasvatettujen noin $500 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$. Kun MBE-kammiossa oli hapettavaa kaasua (NO_2 tai O_2), kalvot olivat amorfisia ja vanadiiniatomien hapetusluku oli 5.⁷⁶ Myös Ohkubo et al.⁷⁷ kasvattivat epitaksiaalisia SVO-kalvoja laser-MBE:llä kuten Nagata et al., mutta substraatin lämpötila oli $630 \text{ }^\circ\text{C}$ ja hapen osapaine oli $10^{-8} - 10^{-5} \text{ Torr}$. 25 nm paksuiset kalvot olivat johtavia kaikilla osapaineilla ja johtavuus oli sitä suurempi, mitä pienempi hapen osapaine oli.⁷⁷

Kim et al.⁷⁸ kasvattivat SVO/STO-superhiloja laser-MBE:llä (100)STO:lle. Substraattien lämpötila oli $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ja hapen osapaine $5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$. 266 nm laserilla säteilytettiin STO- ja $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ -kohtioita. Kerroksittainen kasvu vahvistettiin RHEED-mittauksilla ja superhilojen rakenne XRR:llä ja XRD:llä. 18 alkeiskopin paksuisen SVO-kalvon resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin $300 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$. Superhilat muuttuivat johtavista eristäviksi, kun SVO-kerrokset olivat ohuempia kuin 2 alkeiskoppia tai STO-kerrokset paksumpia kuin 3 alkeiskoppia .⁷⁸

Bérini et al.⁷⁵ kasvattivat epitaksiaalisia SVO-kalvoja (100)STO:lle PLD:llä SVO-kohtiosta. Substraattien lämpötila oli $760 \text{ }^\circ\text{C}$ ja hapen osapaine kammiossa $0 - 100 \text{ mPa}$. Ilman happea kasvatetut kalvot eivät olleet täysin stoikiometrisiä, ja kun hapen osapaine oli yli 10 mPa , kalvoissa esiintyi SrVO_3 :n lisäksi eristävää $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ -faasia. Kun hapen osapaine oli $0,1 \text{ mPa}$, kalvojen pinnalla esiintyi $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ -nanorakenteita, mutta kalvon resistiivisyys oli pieni. Paras kompromissi sähköisten ominaisuuksien ja morfologian välillä saavutettiin kasvattamalla kalvot alle $750 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja alle $0,12 \text{ mPa}$ hapen osapaineella. Kalvojen uudelleenhapetus $600 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa kasvatuksen jälkeen paransi myös johtavuutta.⁷⁵

Fouchet et al.⁷⁴ tutkivat epitaksiaalisten SVO-kalvojen paksuuksien ja jännitysten vaikutusta niiden johtavuuteen. Kalvot kasvatettiin PLD:llä TiO₂-pääteiselle (100)STO:lle 710 °C:ssa 5x10⁻⁶ Torr hapen osapaineessa. XRD-mittausten perusteella 50 nm:ä paksummat kalvot olivat täysin relaksoituneita, ja niiden *out of plane* -hilavakio oli SrVO_{2,9}:n ja SrVO₃:n väliltä, minkä perusteella kalvot eivät olleet täysin stoikiometrisiä. 50 nm:ä ohuemmissa kalvoissa STO:n aiheuttama vetojännitys pienensi hilavakiota. Yli 50 nm paksuisten kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli 27 μΩcm ja ohuemmissa kalvoissa resistiivisyys kasvoi 73 μΩcm:iin 7 nm paksuisissa kalvoissa. Tätä ohuempia kalvot muuttuivat eristäviksi alhaisissa lämpötiloissa ja 1,5 – 2 nm paksuiset kalvot olivat eristäviä kaikissa lämpötiloissa.⁷⁴

Tagayanaki et al.⁷⁹ kasvattivat epitaksiaalisia SVO- ja CSVO (Ca_{0,5}Sr_{0,5}VO₃) -kalvoja (100)STO:lle PLD:llä. CSVO:ssa tapahtuu matalassa lämpötilassa metalli-eriste-siirtymä, jota voidaan hyödyntää esimerkiksi resistiivisissä hajahakumuisteissa (ReRAM), ja sen hilavakio poikkeaa STO:n hilavakiosta vain +2,6 %. Noin 50 nm paksuiset kalvot kasvatettiin 950 °C:ssa tyhjiössä säteilyttämällä SVO- tai CSVO-kohtioita 355 nm laserilla. TEM- (Kuva 30) ja XRD-mittaukset varmistivat kalvojen epitaksiaalisuuden ja kalvo-substraatti-rajapintojen terävyyden. CSVO-kalvojen metalli-eriste-siirtymä tapahtui lämpötilassa 113 K ja niiden resistiivisyys huoneenlämmössä oli 30,8 μΩcm.⁷⁹



Kuva 30: HRTEM-kuvia STO:lle kasvatetuista CSVO-kalvoista (a ja b) sekä SVO-kalvoista (c ja d).⁷⁹ Reproduced with permission from M. Takayanagi, T. Tsuchiya, W. Namiki, Y. Kitagawa, D. Etoh, D. Nishioka, T. Higuchi and K. Terabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**. Copyright 2019 The Japan Society of Applied Physics.

Cui et al.⁸⁰ kasvattivat eri paksuisia epitaksiaalisia LSVO ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{VO}_3$)-kalvoja TiO_2 -pääteiselle (100)STO:lle PLD:llä. Kalvot valmistettiin 600 °C:ssa tyhjiössä säteilyttämällä stoikiometrista kohtiota 248 nm laserilla. RHEED-mittausten perusteella kalvojen kasvu oli kerroksittaista ja niiden pinnat tasaisia. Kalvot olivat 6 – 12 nm paksuisia (15 – 30 alkeiskoppia) ja kasvoivat XRD-mittausten perusteella pseudomorfisesti. Alle 9 alkeiskopin paksuiset kalvot olivat eristäviä kaikissa mittaustilanteissa. Tätä paksummissa kalvoissa tapahtui metalli-eriste-siirtymä sitä matalammassa lämpötilassa, mitä paksumpi kalvo oli. 30 alkeiskopin paksuisen kalvon resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin 3 mΩcm.⁸⁰

5.4 Mangaania sisältävät oksidit

Lantanideja ja maa-alkalimetalleja sisältävät ortomanganiittit $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, kuten $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) ja $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (LBMO) ovat kiderakenteeltaan perovskiitin kaltaisia ja niillä on useita mielenkiintoisia ominaisuuksia, kuten GMR ja CMR sekä suuri resistiivisyyden lämpötilakerroin, jota voidaan hyödyntää esimerkiksi bolometreissä.^{81,82} Perovskiittimanganiiteilla on maa-alkalimetallista ja koostumuksesta riippuva siirtymälämpötila T_{MI} , jossa yhdiste muuttuu metallisesta ja ferromagneettisesta eristäväksi ja paramagneettiseksi.^{82,83,84} Esimerkiksi yksikiteiselle $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$:lle T_{MI} on $-13\text{ }^\circ\text{C}$ ja $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$:lle $67\text{ }^\circ\text{C}$.⁸⁴ Manganiittien mahdollisia käyttökohteita ovat esimerkiksi kiinteiden oksidipolttokennojen elektrodit,⁸⁵ spintroniikka⁸⁶ ja magneettiset tunneliliitokset.⁸⁷ Epitaksiaalisia LSMO- ja LBMO-kalvoja on kasvatettu STO:lle muun muassa MOD:lla,^{81,82,84} MBE:llä,^{88,4} MOCVD:llä,⁸³ sputteroimalla^{86,89} ja PLD:llä.^{87,90-92}

Manabe et al.⁸⁵ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -kalvoja (001)STO:lle kasto-pyrolyysi-menetelmällä. Lantaani-, strontium- ja mangaaninaftenaatteja liuotettiin tolueeniin suhteessa $\text{La}:\text{Sr}:\text{Mn}=0,7:0,3:1,0$, liuosta levitettiin substraateille *spin coating* -menetelmällä ja kalvoja kuumennettiin $500\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ilmassa. Levityskuumennus-prosessia toistettiin, kunnes kalvot olivat 500 nm paksuisia, minkä jälkeen ne kuumennettiin $1000 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$:een. $1000 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$:ssa kuumennetut kalvot olivat XRD-mittausten perusteella (001)-orientoituneita, mutta $1600\text{ }^\circ\text{C}$:ssa kalvot reagoivat substraatin kanssa. SEM-kuvien perusteella kalvojen pinnalla näkyi puolisuunnikkaiden muotoisia kiteitä, mutta muuten ne olivat tasaisia. Keskimääräinen karkeus oli noin 5 nm .⁸⁵

Tsuchiya et al.⁸¹ valmistivat epitaksiaalisia $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -ohutkalvoja (001)STO:lle ELMOD-menetelmällä (Excimer Laser Metal-Organic Deposition). LSMO-liuos valmistettiin naftenaateista tolueeniin kuten edellä ja sitä levitettiin substraateille *spin coating* -menetelmällä. Kalvoja kuumennettiin 200 ja $500\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ilmassa ja säteilytettiin laserilla, jonka energiatiheys oli 70 mJ/cm^2 . Valmiit kalvot olivat noin 40 nm paksuisia. XRD-mittausten perusteella kalvot kiteytyivät, kun niitä säteilytettiin laserilla $500\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Kalvot olivat epitaksiaalisia ja (200)-piikin intensiteetti kasvoi säteilytyksen kestäessä pidempään, kunnes se saavutti maksiminsa 60 minuutin säteilytyksellä.⁸¹

Shinoda et al.⁸² kasvattivat (001)STO:lle MOD:lla epitaksiaalisia $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -ohutkalvoja, joissa $x \geq 0,5$. Lantaani-, strontium- ja mangaani-2-etyyliheksanoaatteja liuotettiin ksyleenin ja tolueenin liuokseen ja liuosta levitettiin substraateille *spin coating* -menetelmällä. Kalvoja kuumennettiin 100 ja 500 °C:ssa ja levityskuumennus-prosessi toistettiin vielä kaksi kertaa. Lopuksi noin 30 nm paksuiset kalvot kiteytettiin kuumentamalla niitä 800 – 1000 °C:ssa ilmassa. XRD-mittausten perusteella korkeampi kuumennuslämpötila paransi kalvojen kiteisyyttä, mutta kaikki kalvot olivat (001)-orientoituneita. Kalvojen todettiin olevan lähes relaxoituneita. Korkeampi kuumennuslämpötila myös pienensi kalvojen ($x = 0,5$) resistiivisyyttä huoneenlämmössä noin 10 mΩcm:stä noin 1 mΩcm:iin. 1000 °C:ssa kuumennetut kalvot olivat ainoita, joissa resistiivisyyden lämpötilariippuvuus oli positiivinen myös T_c :n yläpuolella. Strontiumin osuuden kasvattaminen 0,5:stä 0,9:ään pienensi *out of plane* -hilavakiota 3,85 Å:sta 3,83 Å:iin. Kun x oli suurempi kuin 0,6, kalvot olivat puolijohtavia.⁸²

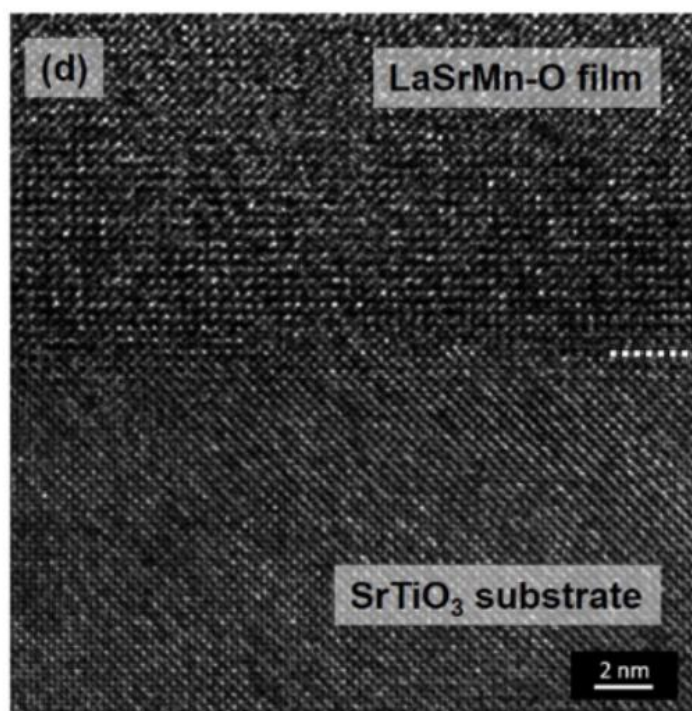
Petrov et al.⁸⁸ kasvattivat epitaksiaalisia $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_3$ -ohutkalvoja (001)STO:lle MBE:lla. Substraattien lämpötila oli 700 °C ja paine 2×10^{-5} Torr, josta 5 % oli otsonia ja loput happea. Lantaania höyrystettiin elektronisuihkulla, strontiumia ja mangaania effuusiokennoista. Kasvunopeus oli noin 0,1 Å/s. Tarkka La+Sr:Mn-suhde oli EDS:n perusteella 0,6:1. RHEED- ja XRR-mittausten perusteella $(\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})_{0,6}\text{MnO}_3$ -kalvot olivat tasaisia ja niiden keskimääräinen karkeus oli vain yhden alkeiskopin suuruinen. XRD-mittausten perusteella noin 40 nm paksuiset kalvot olivat epitaksiaalisia ja niissä oli vetojännitystä *in plane* -suunnassa. Kalvojen T_M oli 330 K ja niiden resistiivisyys huoneenlämmössä 15 mΩcm 40 nm paksuisille kalvoille ja 6 mΩcm 9 nm paksuisille kalvoille.⁸⁸

Méchin et al.⁴ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -ohutkalvoja piille kasvatetuille 20 nm paksuisille STO-kalvoille reaktiivisella MBE:llä. Lantaania, strontiumia ja mangaania höyrystettiin effuusiokennoista 670 °C kammioon, jossa oli 5×10^{-7} Torr otsonia. Kalvot olivat 10 – 100 nm paksuisia. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia ja niiden orientaatio oli LSMO(001)||STO(001)||Si(001) ja LSMO[100]||STO[100]||Si[110]. AFM-mittausten perusteella kalvojen keskimääräinen karkeus oli noin 0,5 nm 10 – 75 nm paksuisille kalvoille ja 1,0 nm 100

nm paksuisille kalvoille. Kalvojen T_{MI} oli 350 – 380 K ja resistiivisyys huoneenlämmössä 14 – 38 $\mu\Omega\text{cm}$.⁴

Abrutis et al.⁸³ kasvattivat epitaksiaalisia LSMO-ohutkalvoja (100)STO:lle pulssi-MOCVD:llä. Lantaani-, strontium- ja mangaanitetrametyyliheptaanidionaatteja sisältävää liuosta höyrystettiin kerrallaan noin 4 g höyrystimestä, jonka lämpötila oli 290 °C. Höyry kuljetettiin 825 °C:ssa oleville substraateille argon- ja happikaasuvirtauksella. Valmiit 8 – 300 nm paksuiset kalvot jäähdytettiin huoneenlämpöön 760 Torr hapessa. Kun lähtöaineliuoksen koostumus oli $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,63}$, kalvot olivat XRD-mittausten perusteella epitaksiaalisia. Yli 60 nm paksuiset kalvot olivat relaksoituneita ja niiden *out of plane* -hilavakio oli 3,87 Å. Tätä ohuemmissa kalvoissa oli *in plane* -suunnassa vetojännitystä. Ohuemmissa kalvoissa XRD-piikkien FWHM-arvot olivat myös pienemmät.⁸³ Kalvojen resistiivisyys oli sitä pienempi mitä paksumpia ne olivat; 8 nm paksuisten kalvojen T_{MI} oli noin 300 K ja resistiivisyys tässä lämpötilassa 25 $\text{m}\Omega\text{cm}$, 140 nm paksuisten kalvojen T_{MI} oli noin 330 K ja resistiivisyys huoneenlämmössä noin 5 $\text{m}\Omega\text{cm}$.⁹³

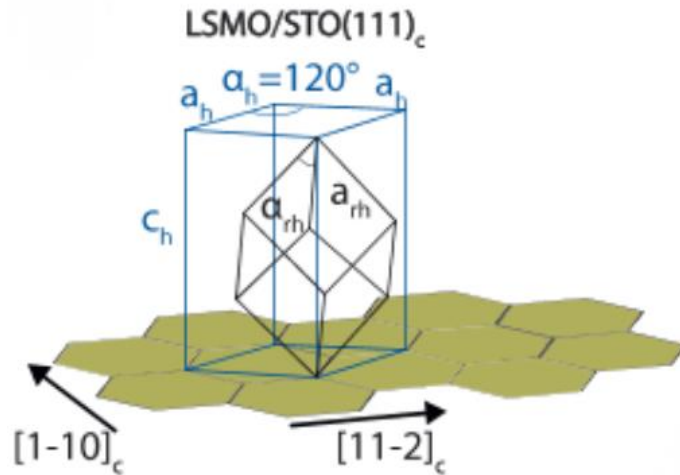
Ichinose et al.⁸⁶ valmistivat epitaksiaalisia ja mangaanivajaita LSMO-ohutkalvoja (001)STO:lle reaktiivisella rf-magnetronisputteroinilla. 50 tai 70 nm paksuiset kalvot kasvatettiin $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ -kohtiosta substraateille, joiden lämpötila oli 650 °C. Argonin ja hapen osapaineiden summaa kammiossa vaihdeltiin. AES-mittausten perusteella kokonaispaineessa 0,4 Pa, josta 5 % oli happea, kasvatettujen kalvojen koostumus oli $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,08}\text{Mn}_{0,37}\text{O}_3$. XRD- ja TEM-mittausten (Kuva 31) perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia ja niiden kidesymmetria oli anisotrooppinen *in plane* -suunnassa, eli niiden kiderakenne oli joko monokliininen tai ortorombinen. Suuremman paineen todettiin nostavan Curie-lämpötilaa, kunnes se saturoitui, kun kokonaispaine oli 0,4 Pa. Curie-lämpötilaa nostettiin kuumentamalla kalvoja 650 – 950 °C:ssa ilmassa. T_C oli sitä korkeampi, mitä korkeammassa lämpötilassa kalvoja kuumennettiin; T_C oli yli huoneenlämmön kalvoissa, joita oli kuumennettu yli 861 °C:ssa. Myös kiderakenne muuttui romboedriseksi ilmassa kuumennettaessa.⁸⁶



Kuva 31: HRTEM-kuva 0,4 Pa paineessa kasvatetusta kuumentamattomasta LSMO-kalvosta.⁸⁶ Reproduced with permission from T. Ichinose, H. Naganuma, T. Miyazaki, M. Oogane, Y. Ando, T. Ueno, N. Inami and K. Ono, Mater. Charact., **118**, 37-43. Copyright 2016 Elsevier.

Myös Wang et al.⁸⁹ kasvattivat epitaksiaalisia LSMO-ohutkalvoja ($0,43 \leq x \leq 0,52$) (001)STO:lle rf-magnetronisputteroinnilla. Noin 60 nm paksuiset kalvot kasvatettiin $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -kohtiosta substraateille, joiden lämpötila oli 550 – 750 °C argonin ja hapen seoksessa, jonka paine oli 0,5 Pa. Kasvatuksen jälkeen kalvot jäähdytettiin puhtaassa hapessa. XRD- ja TEM-mittausten perusteella 650 – 750 °C:ssa kasvatetut kalvot olivat epitaksiaalisia, mutta 650 °C:ssa kasvatetuissa kalvoissa oli jonkun verran defektejä. T_M oli sitä korkeampi, mitä korkeampi substraattien lämpötila oli kasvatuksen aikana ja 750 °C:ssa kasvatetuille kalvoille se oli yli 300 K. 750 °C:ssa kasvatettujen kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin $1 \mu\Omega\text{cm}$.⁸⁹

Bolstad et al.⁹⁰ kasvattivat $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -ohutkalvoja (111)STO:lle PLD:llä. 19 – 26 nm paksuiset kalvot kasvatettiin puskuroidussa HF:ssa etsatuille ja 1000 °C:ssa hapessa kuumentetuille substraateille stoikiometrisestä LSMO-kohtiosta laserilla, jonka energiatiheys oli 2 J/cm^2 . Substraattien lämpötila oli 540 °C, hapen osapaine kasvatuksen aikana 0,35 mbar ja huoneenlämpöön jäähdytettäessä 100 mbar. XRD- ja RSM-mittausten perusteella kalvot olivat pseudomorfisia ja niiden kiderakenne oli romboedrinen (Kuva 32). Kalvojen Curie-lämpötila oli 334 K.⁹⁰



Kuva 32: Kaksi tapaa kuvata (111)STO:lle kasvatetun LSMO-kalvon rakenne: sininen=heksagoninen, musta=romboedrinen.⁹⁰ © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

Wang et al.⁸⁷ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -ohutkalvoja (001)STO:lle PLD:llä. Substraateista tehtiin TiO_2 -päätteisiä etsaamalla niitä puskuroidussa HF-liuoksessa ja kuumentamalla niitä $950\text{ }^\circ\text{C}$:ssa hapessa. Noin 50 nm paksuiset kalvot kasvatettiin esisputteroidusta LSMO-kohtiosta laserilla, jonka energiatiheys oli $0,9 - 1,0\text{ J/cm}^2$. Hapen osapaine oli $0,001 - 0,4\text{ mbar}$ ja substraattien lämpötila $650 - 850\text{ }^\circ\text{C}$. Lopuksi kalvoja kuumennettiin PLD-kammiossa samassa lämpötilassa ja hapen osapaineessa kuin kasvatettaessa. Kun substraattien lämpötila oli $750\text{ }^\circ\text{C}$, kalvot olivat AFM-mittausten perusteella tasaisimpia, kun hapen osapaine oli $0,2\text{ mbar}$. T_C oli sitä korkeampi, mitä suurempi hapen osapaine oli ja saavutti maksiminsa, $83\text{ }^\circ\text{C}$, kun hapen osapaine oli $0,3\text{ mbar}$. AFM-mittausten perusteella $0,3\text{ mbar}$ hapen osapaineessa kasvatettujen kalvojen keskimääräinen karkeus oli alle $1,0\text{ nm}$, kun substraattien lämpötila oli $650 - 750\text{ }^\circ\text{C}$, ja yli $2,0\text{ nm}$, kun se oli yli $800\text{ }^\circ\text{C}$. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin $1,5\text{ m}\Omega\text{cm}$.⁸⁷

$\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ -ohutkalvojen hilavakio poikkeaa STO:n hilavakiosta vain $0,2\%$, mikä tekee niiden epitaksiaalisesta kasvattamisesta helppoa.⁸⁴ Daoudi et al.⁸⁴ kasvattivat epitaksiaalisia LBMO-ohutkalvoja (001)STO:lle MOD:lla. Stoikiometrinen määrä lantaani-, barium- ja mangaaninaftenaatteja liuotettiin tolueeniin, liuosta levitettiin substraateille *spin coating* -menetelmällä ja kalvoja kuumennettiin 100 ja $500\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ilmassa. Prosessi toistettiin kaksi tai neljä kertaa ja lopuksi kalvot kiteytettiin $1000\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ilmassa. Kahdella levitys-kuumennus-toistolla valmistetut kalvot olivat

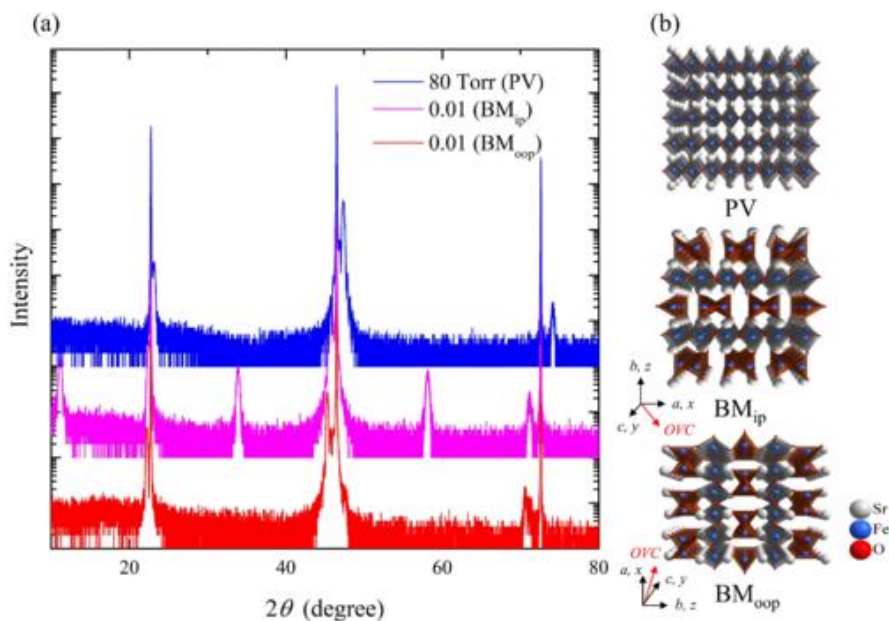
noin 40 nm paksuisia. TEM-kuvien perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia. T_{MI} oli noin 47 °C ja se laski hieman paksummilla kalvoilla.⁸⁴

Zhang et al.⁹² kasvattivat epitaksiaalisia LBMO-ohutkalvoja ($0,05 \leq x \leq 0,33$) (100)STO:lle PLD:llä. STO aiheuttaa LBMO-kalvoihin vetojännitystä, kun $x \leq 0,2$ ja puristusjännitystä, kun $x > 0,3$. Kalvot valmistettiin stoikiometrisistä LBMO-kohtioista 0,1 Pa hapen osapaineessa substraateille, joiden lämpötila oli 730 °C. Valmiita kalvoja kuumennettiin 700 – 900 °C:ssa 1 atm hapessa. RHEED-mittausten perusteella kalvot kasvoivat tasaisesti ja XRD-mittausten perusteella ne olivat (001)-orientoituneita. Kun $x \leq 0,2$, *out of plane* -parametri kasvoi ja lähestyi bulkkiarvoa kalvojen paksuuntuessa, ja kun $x > 0,3$ se pieneni, minkä perusteella ohuet kalvot olivat pseudomorfisia ja paksummat osittain relaksoituneita. Myös TEM-kuvien perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia, niiden ja substraattien raja oli selkeä eikä defektejä tai dislokaatioita havaittu. T_C ja T_{MI} olivat 50 nm paksuisissa vetojännittyneissä kalvoissa korkeammat ja puristusjännittyneissä kalvoissa matalammat kuin bulkki-LBMO:ssa. Arvot lähestyivät paksummissa kalvoissa bulkkiarvoja. T_{MI} oli huoneenlämpöä korkeampi 20 nm paksuisissa kalvoissa, joissa $x = 0,2$.⁹²

Galca et al.⁹¹ kasvattivat titaanilla seostettuja LBMO-ohutkalvoja (001)STO:lle PLD:llä. Titaanilla seostaminen kasvattaa kalvojen hilavakiota 3,912 Å:iin ja laskee hieman Curie-lämpötilaa. Substraateista tehtiin TiO₂-päätteisiä etsaamalla niitä puskuroidussa HF-liuoksessa ja kuumentamalla 1000 °C:ssa ilmassa. Noin 100 nm:n paksuiset kalvot kasvatettiin La_{0,67}Ba_{0,33}Ti_{0,02}Mn_{0,98}O₃-kohtiosta 800 °C:ssa ja 0,27 mbar hapen osapaineessa laserilla, jonka energiatiheys oli 2 J/cm². TEM-, XRD- ja RSM-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia ja pseudomorfisia; niiden *in plane* -hilavakio oli sama kuin STO:n ja *out of plane* -hilavakio 3,928 Å. Kalvojen Curie-lämpötila oli 295 K, joka on hieman bulkkiarvoa 309 K pienempi. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli 18 mΩcm.⁹¹

5.5 Rautaa sisältävät oksidit

Strontiumrautaoksidilla SrFeO_3 (SFO) on perovskiittirakenne, jonka hilavakio on 3,85 Å, eli se poikkeaa STO:n hilavakiosta -1,4 %.⁹⁴ SFO johtaa huoneenlämmössä sähköä toisin kuin monet muut Fe^{4+} -oksidit.⁹⁵ Roh et al.⁹⁴ valmistivat epitaksiaalisia SFO- ja SrFeO_{3-x} -ohutkalvoja TiO_2 -päätteiselle (001)STO:lle PLD:llä. 18 nm paksuiset $\text{SrFeO}_{2,5}$ -kalvot kasvatettiin 700 °C:ssa ja osaa niitä käsiteltiin samassa lämpötilassa 0,01 – 500 Torr hapen osapaineessa. XRD-mittausten (Kuva 33) perusteella 0,01 Torr hapessa käsitellyt kalvot pysyivät brownmilleriittimuotoisena $\text{SrFeO}_{2,5}$ -yhdisteenä ja niissä oli happivajaita tetraedrikerroksia joko substraatin pintaa vastaan, kun kalvoja ei kuumennettu, tai pinnan suuntaisesti, kun niitä kuumennettiin 700 °C:ssa. Suurempi hapen osapaine lisäsi hapen määrää kalvoissa, kunnes yli 80 Torrissa kalvoista tuli perovskiittimuotoista SrFeO_3 :a. Perovskiittikalvot olivat johtavia, muut eristäviä.⁹⁴



Kuva 33: a) XRD-kuvaajia SFO-kalvoista ja b) niiden 3D-kiderakenteet. PV=perovskiittirakenne, BM=brownmilleriittirakenne.⁹⁴ Reproduced with permission from S. Roh, S. Lee, M. Lee, Y. -. Seo, A. Khare, T. Yoo, S. Woo, W. S. Choi, J. Hwang, A. Glamazda and K. -. Choi, Phys. Rev. B, **97**. Copyright 2018 American Physical Society.

Myös Yamada et al.⁹⁵ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{SrFeO}_{2,5}$ -kalvoja (001)STO:lle PLD:llä. Kalvot kasvatettiin 475 – 945 °C:ssa 1 mTorr hapen osapaineessa $\text{SrFeO}_{2,75}$ -kohtiosta laserpulsseilla, joiden energia oli 100 mJ. Kalvot hapetettiin jäähdyttämällä ne 200 °C:een 30 mTorr hapessa ja huoneenlämpöön osittain otsonoidussa (7 %)

happivirtauksessa. Alle 30 nm paksuiset kalvot olivat RHEED- ja AFM-mittausten perusteella tasaisia ja kasvoivat kerroksittain. Yli 40 nm paksuisissa kalvoissa oli suuresta jännityksestä johtuvia halkeamia. XRD-mittausten perusteella hapettamattomat kalvot kasvoivat pseudomorfisesti ja niiden *out of plane* -hilavakio oli 3,975 Å ja *in plane* -hilavakio 3,905 Å. Hapetuksen jälkeen *out of plane* -hilavakio pieneni arvoon 3,823 Å *in plane* -hilavakion pysyessä muuttumattomana. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin 2 mΩcm luultavasti suuren jännityksen takia.⁹⁵

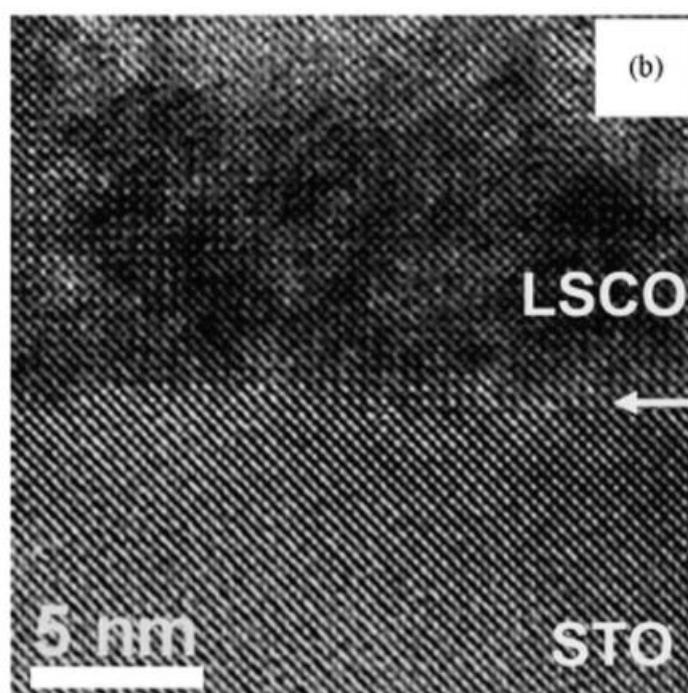
5.6 Kobolttia sisältävät oksidit

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSCO) on perovskiittirakenteinen oksidi, jonka hilavakio on 3,83 Å, kun x on 0,5, eli se poikkeaa STO:n hilavakiosta -2,2%.⁹⁶ Bulkkimuodossa LSCO muuttuu eristävästä johtavaksi, kun $x > 0,17$, ja resistiivisyyden minimi (noin 90 μΩcm) saavutetaan kun x on 0,5.⁹⁶ LSCO, kuten muutkin johtavat perovskiittioksidit, on kemiallisesti stabiilimpi ja kestää korkeita lämpötiloja paremmin kuin useat metallit.⁹⁷ Perovskiittirakenne myös helpottaa muita perovskiitteja, kuten PZT:a tai STO:a sisältävien monikerrossysteemien heteroepitaksiaalista kasvattamista.⁹⁷ Kobaltaattiohutkalvoja voidaan käyttää esimerkiksi kiinteissä oksidipolttokennoissa,^{98,96,99,100} hapen erotuskalvoissa^{98,99,100} ja termosähköisissä laitteissa.^{98,100} Kasvatusmenetelmän lisäksi myös substraatin aiheuttamalla jännityksellä on vaikutusta LSCO-kalvojen ominaisuuksiin.⁹⁸ LSCO-kalvoja on kasvatettu epitaksiaalisesti STO:lle esimerkiksi CSD:llä,⁹⁷ MOD:llä,⁹⁸ sputteroimalla⁹⁶ ja PLD:llä.^{99,101}

Sasajima ja Uchida⁹⁷ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ -ohutkalvoja (100)STO:lle CSD:llä. Lantaani- ja koboltti-tri-isopropoksiedeja sekä strontiumasetaattia liuotettiin stoikiometriset määrät 2-metoksietanoliin, kunnes niiden kokonaiskonsentraatio oli 0,05 mol/dm³. Liuosta levitettiin substraateille *spin coating* -menetelmällä ja kalvot kuumennettiin 150 ja 400 °C:ssa. Lopuksi kalvot kiteytettiin kuumentamalla niitä nopeasti 500 – 750 °C:ssa. Levitys-kuumennusprosessia toistettiin, kunnes kalvojen paksuus oli noin 200 nm. XRD-mittausten perusteella 500 – 550 °C:ssa kasvatetut kalvot olivat amorfisia ja 600 – 700 °C:ssa kuumennetut kiteisiä ja kokonaan (100)-orientoituneita. Kalvojen resistiivisyys pieneni kuumennuslämpötilan noustessa; 700 °C:ssa kuumennetuilla kalvoilla se oli

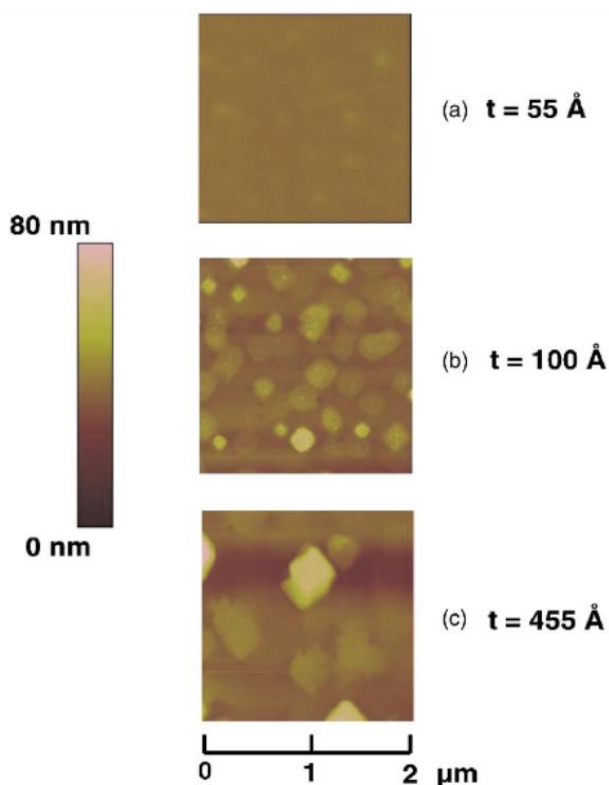
60 $\mu\Omega\text{cm}$. SEM-kuvien perusteella kalvot olivat tasaisia ja muodostivat selkeän rajapinnan substraatin kanssa.⁹⁷

Daoudi et al.⁹⁸ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ -ohutkalvoja (100)STO:lle MOD:llä. Lantaani-, koboltti- ja strontiumnaftenaatteja liuotettiin tolueeniin stoikiometriset määrät ja liuosta levitettiin substraateille *spin coating* -menetelmällä. Kalvoja kuumennettiin 100 ja 500 °C:ssa ja levitys-kuumennus-prosessia toistettiin, kunnes kalvot olivat halutun paksuisia. Lopuksi kalvot kuumennettiin 600 – 1000 °C:ssa ilmassa. XRD-mittausten perusteella kalvojen kiteisyys kasvoi kuumennuslämpötilan kasvaessa ja korkeimmissa lämpötiloissa kuumennetut kalvot olivat täysin epitaksiaalisia. 20 nm paksuisten kalvojen *out of plane* -hilavakio oli 3,787 Å ja se kasvoi kalvojen paksuuntuessa, kunnes 60 nm paksuisilla kalvoilla se oli 3,805 Å. TEM-kuvien (Kuva 34) perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia, mutta LSCO-STO-rajapinta ei ollut selkeä. Kalvojen resistiivisyys pieneni suuremmilla kuumennuslämpötiloilla ja paksummilla kalvoilla noin 60 $\mu\Omega\text{cm}$:iin, mutta sen lämpötilariippuvuus oli puolijohdemainen luultavasti amorfisen LSCO:n takia.⁹⁸



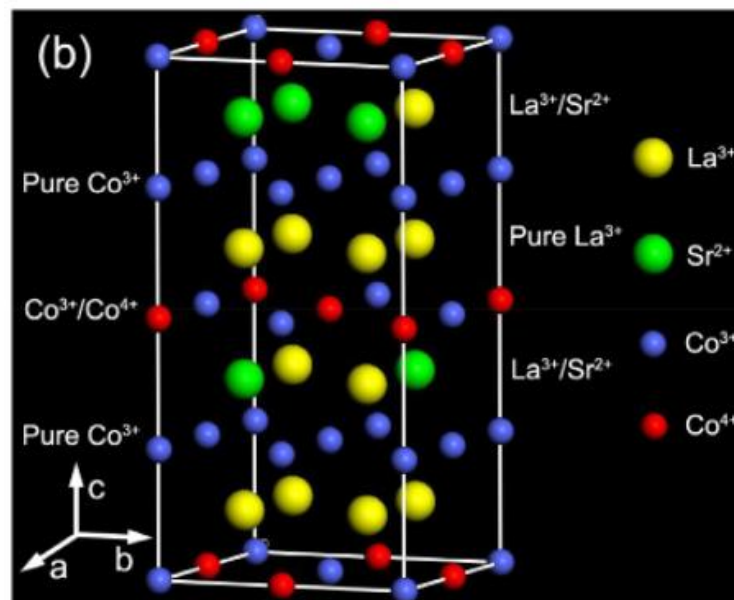
Kuva 34: HRTEM-kuva 1000 °C:ssa kuumennetusta MOD:lla kasvatetusta LSCO-kalvosta.⁹⁸ Reproduced with permission from K. Daoudi, T. Tsuchiya, T. Nakajima, A. Fouzri and M. Oueslati, J. Alloys Compd., **506**, 483-487. Copyright 2010 Elsevier.

Torija et al.⁹⁶ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ -ohutkalvoja (001)STO:lle reaktiivisella dc-magnetronisputteroinnilla. Kalvoja kasvatettiin sekä käsittelemättömille substraateille että substraateille, jotka oli etsattu puskuroidussa happoliuoksessa ja kuumennettu $900\text{ }^\circ\text{C}$:ssa hapessa. Kalvot kasvatettiin stoikiometrisistä LSCO-kohtioista substraattien lämpötilan ollessa $700\text{ }^\circ\text{C}$. Argonin ja hapen osapaineita sekä kokonaispainetta vaihdeltiin välillä $0,4 - 140\text{ mTorr}$. Valmiit kalvot jäähdytettiin huoneenlämpöön 500 Torr hapessa. 30 mTorr kokonaispaineessa kasvatetut kalvot olivat happivajaita ja eristäviä. 70 mTorr kokonaispaineessa kasvatetut kalvot olivat XRD-mittausten perusteella stoikiometrisia ja epitaksiaalisia. $10 - 20\text{ nm}$ paksuiset kalvot olivat täysin jännittyneitä ja pseudomorfisia (*out of plane*-hilavakio $3,768\text{ \AA}$) ja tätä paksummat kalvot sitä relaxoituneempia, mitä paksumpia ne olivat. Yli 20 nm paksuiset kalvot olivat myös AFM- (Kuva 35) ja STEM-kuvien perusteella epätasaisempia, koska relaxoituneet kalvot kasvoivat 3D-muodossa. 50 nm paksuisten ja 70 mTorr kokonaispaineessa kasvatettujen kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin $600\text{ }\mu\Omega\text{cm}$.⁹⁶



Kuva 35: AFM-kuvia eri paksuisista LSCO-kalvoista, jotka on kasvatettu kokonaispaineessa 70 mTorr ja hapen ja argonin suhteella $0,4:1$.⁹⁶ Reproduced with permission from M. A. Torija, M. Sharma, M. R. Fitzsimmons, M. Varela and C. Leighton, J. Appl. Phys., **104**, 23901. Copyright 2008 AIP Publishing.

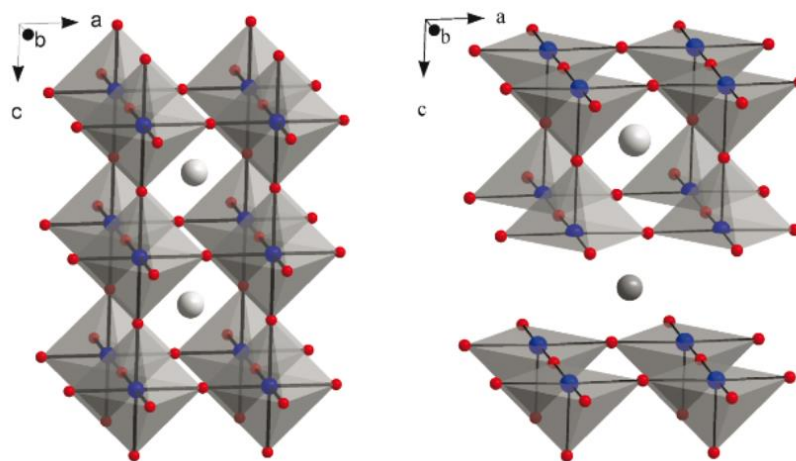
Liu et al.¹⁰¹ kasvattivat epitaksiaalisia LSCO-ohutkalvoja ($0 \leq x \leq 0,5$) (001)STO:lle PLD:llä. Noin 50 nm paksuiset kalvot kasvatettiin keraamisesta LSCO-kohtiosta $1,5 \text{ J/cm}^2$ laserin energiatheydellä. Substraattien lämpötila oli 800°C ja hapen osapaine 50 Pa. Kalvot jäähdytettiin huoneenlämpöön 50 Pa hapen osapaineessa. XRD- ja AFM-mittausten perusteella kalvot olivat tasaisia ja hyvin kiteytyneitä. Kun x oli pienempi kuin 0,2, kalvot olivat eristäviä, ja kun x oli välillä 0,3 – 0,5, kalvot olivat johtavia. Toisin kuin bulkki-LSCO:ssa, resistiivisyys oli pienempi kalvoissa, joissa x oli 0,3 eikä 0,5. XPS- ja EDS-mittausten perusteella kalvoissa, joissa x oli 0,3, oli 1,33 % happivajaus, minkä ansiosta noin 75 % kalvojen koboltti-ioneista oli hapetusluvultaan $3+$ ja 25 % $4+$. Tämän takia puolet kalvojen Co-O-tasoista sisälsivät pelkkiä Co^{3+} -ioneita ja puolet Co^{3+} - ja Co^{4+} -ioneita suhteessa 1:1 (Kuva 36), mikä maksimoi kalvojen johtavuuden.¹⁰¹



Kuva 36: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{2,975:n}$ rakenne ilman oksidi-ioneita.¹⁰¹ Reproduced with permission from B. Liu, Y. Wang, G. Liu, H. Feng, H. Yang and J. Sun, J. Appl. Phys., **120**. Copyright 2016 AIP Publishing.

Donner et al.⁹⁹ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ -ohutkalvoja (001)STO:lle PLD:llä. Kalvot kasvatettiin LSCO-kohtiosta laserilla, jonka energiatheys oli $1,8 \text{ J/cm}^2$. Substraattien lämpötila oli 830°C ja hapen osapaine 300 mTorr. Kalvoja kuumennettiin kasvatuksen jälkeen 800°C :ssa 200 Torr hapen paineessa. Noin 40 nm paksuiset kalvot olivat XRD-mittausten perusteella täysin (001)-orientoituneita, niiden *out of plane* -hilavakio oli $3,804 \text{ \AA}$ ja *in plane* -hilavakio $3,868 \text{ \AA}$. Kun kalvoja

kuumennettiin 380 °C:ssa 0,1 atm ilmassa, niiden rakenne muuttui happivajaaksi, järjestäytyneeksi ja tetragonaaliseksi (Kuva 37); *in plane* -hilavakiot eivät muuttuneet, mutta *out of plane* -hilavakio kasvoi 5,7 %.⁹⁹



Kuva 37: Stoikiometrisen ja happivajaan LSCO:n kiderakenteet. Happi-ionit on kuvattu punaisina, koboltti-ionit sinisinä ja lantaani- ja strontiumionit harmaina.⁹⁹ Reproduced with permission from W. Donner, C. Chen, M. Liu, A. J. Jacobson, Y. - Lee, M. Gadre and D. Morgan, Chem. Mater., **23**, 984-988. Copyright 2011 American Chemical Society.

Hwang et al.¹⁰² kasvattivat epitaksiaalisia $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ -ohutkalvoja (001)STO:lle kasto-pyrolyysi-menetelmällä. Lantaani- ja kobolttinitraatteja sekä strontiumkloridia liuotettiin etoksietanoliin suhteessa 1:2:1. Substraatit puhdistettiin vetyperoksidissa ja asetonissa, minkä jälkeen metallisuolaliuosta levitettiin niille *spin coating* -menetelmällä. Kalvoja kuumennettiin 110 ja 300 °C:ssa. Levitys-kuumennus-prosessi toistettiin kolmesti ja kalvot kuumennettiin 800 °C:ssa ilmassa. 700 – 800 nm paksuiset kalvot olivat XRD- ja RSM-mittausten perusteella hyvin orientoituneita. *Out of plane* -hilavakio oli 3,82 Å ja *in plane*-hilavakio 3,84 Å. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli 12,3 mΩcm. Suuren resistiivisyyden arvioitiin johtuvan joko kalvojen jännityksestä tai sen pinnan epätasaisuudesta.¹⁰²

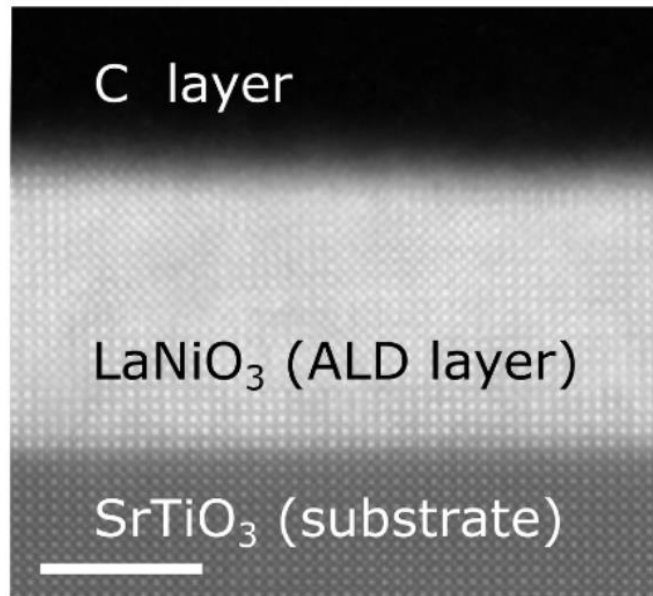
Malavasi et al.¹⁰⁰ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -ohutkalvoja ($x = 0, 0,2$ tai $0,5$) (001)STO:lle rf-magnetronisputteroinnilla. Kalvot kasvatettiin stoikiometrisistä kohtioista, substraattien lämpötila oli 700 °C ja kokonaispaine 4×10^{-6} bar. Argonin ja hapen suhde kasvatuksen aikana oli 16:1 ja kasvatuksen jälkeen kalvot kuumennettiin puhtaassa hapessa 900 °C:ssa. Kalvojen paksuudet olivat 8,5, 17 ja 50 nm ja kasvunopeus 1,7 nm/min. XRD-mittausten perusteella kaikki kalvot olivat

epitaksiaalisia eikä hapessa kuumentaminen vaikuttanut niiden hilavakioihin merkittävästi. Paksuimmat kalvot olivat lähes relaxoituneita, ohuemmissa oli STO-substraatin aiheuttamaa vetojännitystä. Strontiumin määrän lisääminen kasvatti *out of plane* -hilavakiota hieman. AFM-mittausten perusteella kalvot olivat ennen kuumennusta hyvin tasaisia ja kuumennuksen aikana niiden kidekoko ja epätasaisuus kasvoivat. 50 nm paksuisilla kalvoilla, joissa x oli 0,5, keskimääräinen karkeus oli noin 5 nm. Kalvot olivat sitä epätasaisempia, mitä enemmän niissä oli strontiumia.¹⁰⁰

5.7 Nikkeliä sisältävät oksidit

Lantaaninikkelaatti (LaNiO_3 , LNO) on johtava perovskiittirakenteinen oksidi, jonka hilavakio on 3,83 Å, eli se poikkeaa STO:n hilavakiosta -1,13 %.¹⁰³ LNO:n bulkkiresistiivisyys on noin 1 mΩcm^{104,113} ja sen mahdollisia käyttökohteita ovat esimerkiksi FeRAM ja ohutkalvokondensaattorit.^{104,105,106} Epitaksiaalisia LNO-ohutkalvoja on kasvatettu STO:lle esimerkiksi ALD:llä,¹⁰³ sputteroimalla,^{104,105} MOD:llä,¹¹³ sooli-geeli-menetelmällä^{106,107} sekä PLD:llä.¹⁰⁸⁻¹¹²

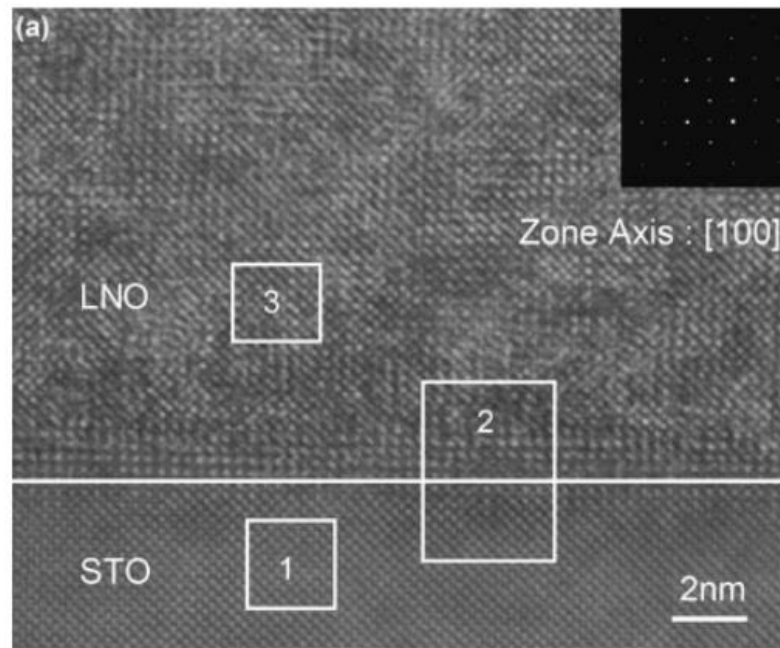
King et al.¹⁰³ kasvattivat epitaksiaalisia LNO-kalvoja (100)STO:lle ALD:llä. Kasvatus tapahtui 275 °C:ssa ja noin 10 mbar:n paineessa. Substraatit kuumennettiin ennen kasvatusta 1000 °C:ssa ja sonikoitiin vedessä. Lähtöaineet olivat $\text{La}(\text{thd})_3$ (thd = tetrametyyliheptaanidionaatto), $\text{Ni}(\text{thd})_2$ sekä otsoni. Kumpaakin binääristä oksidia kasvatettiin kymmenen sykliä kerrallaan ja prosessia toistettiin, kunnes kalvot olivat halutun paksuisia. Kalvot kiteytyivät ja binääristen oksidien kerrokset sekoittuivat, kun kalvoja kuumennettiin 750 °C:ssa ilmassa. ERDA-mittausten perusteella kalvot olivat stoikiometrisiä. XRD-mittausten ja STEM-kuvien (Kuva 38) perusteella alle 10 nm paksuiset kalvot olivat epitaksiaalisia, mutta sitä paksummat monikiteisiä. Paksumpia epitaksiaalisia kalvoja saatiin kasvattamalla ja kiteyttämällä ensin alle 10 nm LNO-kerros, jonka päälle voitiin kasvattaa paksumpi kalvo. 8,5 nm paksuisten kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin 1500 μΩcm ja 30 nm paksuisten noin 300 μΩcm.¹⁰³



Kuva 38: STEM-kuva 8,5 nm paksuisesta ALD-LNO-kalvosta. Valkoinen mittajana on 5 nm.¹⁰³ Reproduced with permission from P. J. King, M. Vehkamäki, M. Mattinen, M. J. Heikkilä, K. Mizohata, W. Noh, M. Leskelä and M. Ritala, JVST A, **37**, 020602. Copyright 2019 American Vacuum Society.

Wakiya et al.¹⁰⁴ kasvattivat epitaksiaalisia LNO-kalvoja (001)STO:lle rf-magnetronisputteroinnilla. Noin 200 nm paksuiset kalvot kasvatettiin LNO-kohtioista substraattien lämpötilassa 20 – 600 °C. Kammioon johdettiin Ar:O₂-seosta, jonka kokonaispaine oli 4 Pa. RHEED-mittausten perusteella alle 200 °C:ssa ja yli 400 °C:ssa kasvatetut kalvot olivat amorfisia, mutta 200 ja 300 °C:ssa kasvatetut kalvot kiteisiä. Myös kalvojen resistiivisyys oli pienimmillään 200 – 300 °C:ssa kasvatetuissa kalvoissa, noin 500 μΩcm. SEM-kuvien perusteella kalvot olivat hyvin tasaisia.¹⁰⁴

Myös Lee et al.¹⁰⁵ kasvattivat epitaksiaalisia LNO-kalvoja (001)STO:lle rf-magnetronisputteroinnilla kuten Wakiya et al. Ar:O₂-kaasuseoksen kokonaispaine oli 2 Pa ja substraattien lämpötilaa sekä sputterointitehoa vaihdeltiin. Epitaksiaalisia kalvoja saatiin, kun substraattien lämpötila oli 150 – 600 °C ja sputterointiteho oli 2,5 W/cm². 23 nm paksuiset kalvot olivat XRD-mittausten perusteella epitaksiaalisia ja niiden orientaatio oli LNO(001)||STO(001) ja LNO[100]||STO[100]. HRTEM-kuvien perusteella kalvot olivat myös epitaksiaalisia, mutta niiden ja substraattien rajapinnalle muodostui noin 1,5 nm paksuinen siirtymäkerros, jonka rakenne poikkesi kalvosta ja substraatista (Kuva 39). LNO-kalvojen päälle onnistuttiin myös kasvattamaan epitaksiaalisia BTO/STO-superhiloja.¹⁰⁵



Kuva 39: HRTEM- ja SAD-kuvat 500 °C:ssa sputteroidusta LNO-kalvosta.¹⁰⁵ Reproduced with permission from H. -. Lee, C. -. Hsu, Y. -. Hsieh, Y. -. Chen, Y. -. Liang, T. -. Wu and L. J. Chou, Mater. Chem. Phys., **92**, 585-590. Copyright 2005 Elsevier.

Li et al.¹¹³ kasvattivat epitaksiaalisia LNO-kalvoja (001)STO:lle MOD:llä. Lähtöaineina käytettiin lantaani- ja nikkeli-2-etyyliheksanoaatteja, jotka oli liuotettu ksyleeniin. Liuosta levitettiin substraateille *spin coating* -menetelmällä ja kalvoja kuumennettiin 450 – 600 °C:ssa ilmassa sekä 550 – 900 °C:ssa ilmassa tai hapessa. Hapessa kuumennettujen kalvojen resistiivisyys oli hieman pienempi. Noin 250 nm paksuisia kalvoja saatiin toistamalla levitys ja kuumennus kolmesti. ICP-mittausten (Inductively Coupled Plasma, induktiivisesti kytketty plasma) perusteella La:Ni-suhde kalvoissa oli 1,005. XRD- ja kanavoimis-RBS-mittausten perusteella ensin 550 ja sitten 700 °C:ssa kuumennetut kalvot olivat epitaksiaalisia. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli 340 $\mu\Omega\text{cm}$.¹¹³

Hwang ja Kim¹⁰⁷ kasvattivat epitaksiaalisia LNO-kalvoja (001)STO:lle sooli-geeli-menetelmällä. Substraatit puhdistettiin vetyperoksidilla ja tolueenilla. Lantaani- ja nikkeliinaftenaatteja liuotettiin suhteessa 1:1 tolueeniin ja liuosta levitettiin substraateille *spin coating* -menetelmällä. Kalvoja kuumennettiin 110 ja 500 °C:ssa ilmassa. Levitys ja kuumennus toistettiin kolmesti, jolloin saatiin noin 200 nm paksuisia kalvoja. Lopuksi kalvot kuumennettiin 750 °C:ssa ilmassa. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat täysin (100)-orientoituneita ja niiden *out of plane* -hilavakiot

olivat hieman bulkkiarvoa pienemmät, minkä perusteella kalvoissa oli vetojännitystä. SEM-kuvien perusteella kalvot olivat tasaisia ja yhtenäisiä. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli $420 \mu\Omega\text{cm}$.¹⁰⁷

Miyake et al.¹⁰⁶ kasvattivat myös epitaksiaalisia LNO-kalvoja (001)STO:lle sooli-geeli-menetelmällä. Lantaaninitraattia ja nikkeliaseaattia liuotettiin 2-metoksietanolin ja monoetanolamiinin liuokseen. Liuosta levitettiin substraateille *spin coating* -menetelmällä ja kalvoja kuumennettiin 700°C :ssa ilmassa. Prosessi toistettiin viisi kertaa ja lopuksi kalvoja kuumennettiin 700°C :ssa hapessa. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat täysin (100)-orientoituineita. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli $340 \mu\Omega\text{m}$.¹⁰⁶

Satyalakshmi et al.¹⁰⁸ kasvattivat epitaksiaalisia LNO-kalvoja (100)STO:lle PLD:llä. Noin 300 nm paksuiset kalvot valmistettiin 700°C :ssa ja 350 mTorr hapen paineessa LNO-kohtiosta laserilla, jonka energiatiheys oli $2,5 \text{ J/cm}^2$. Kanavoimis-RBS- sekä XRD-mittausten perusteella kalvot olivat täysin epitaksiaalisia ja EDS-mittausten perusteella niiden La:Ni-suhde oli 0,49:0,51. Kalvojen resistanssi oli noin $0,5 \Omega$.¹⁰⁸

Myös Yu et al.¹⁰⁹ kasvattivat epitaksiaalisia LNO-kalvoja PLD:llä kuten Satyalakshmi et al., mutta hapen osapaine oli 225 mTorr ja laserin energiatiheys 20 J/cm^2 .¹⁰⁹ Kalvot olivat kanavoimis-RBS- ja XRD-mittausten perusteella epitaksiaalisia ja niiden resistiivisyys huoneenlämmössä oli $225 \mu\Omega\text{cm}$.¹⁰⁹

Wu et al.¹¹⁰ kasvattivat noin 250 nm paksuisia kalvoja PLD:llä laserin energiatheydellä $3 - 4 \text{ J/cm}^2$ $450 - 700^\circ\text{C}$:ssa ja kuumensivat niitä kasvatuslämpötilassa 700 Torr hapen paineessa. XRD-mittausten perusteella kalvojen hilavakio oli suurempi pienemmissä kasvatuslämpötiloissa ja 450°C :ssa se vastasi STO:n hilavakiota. Resistiivisyys pieneni kasvatuslämpötilan kasvaessa, 450°C :ssa kasvatetuilla kalvoilla se oli $550 \mu\Omega\text{cm}$ ja 700°C :ssa kasvatetuilla $150 \mu\Omega\text{cm}$.¹¹⁰

Sánchez et al.¹¹¹ tutkivat eri kasvatusolosuhteiden ja paksuuden vaikutusta PLD:llä kasvatettuihin LNO-ohutkalvoihin. 10 – 600 nm paksuiset kalvot kasvatettiin muuten kuten edellä, mutta kasvatuslämpötila oli $500 - 750^\circ\text{C}$ ja hapen osapaine 0,02 – 0,30 mbar. XRD-mittausten perusteella kaikki kalvot olivat epitaksiaalisia ja (h00)-piikkien FWHM-arvot olivat sitä pienemmät, mitä ohuempia kalvot olivat. Myös resistiivisyys riippui kalvojen paksuudesta: alle 40 nm paksuisille kalvoille se oli 200 – $400 \mu\Omega\text{cm}$.

SEM-kuvien perusteella muutaman kymmenen nanometrin paksuiset kalvot olivat tasaisia, mutta paksummissa kalvoissa oli [110]-suuntaisia halkeamia,. Kasvatuslämpötilalla ei ollut suurta vaikutusta *out of plane* -hilavakioon tai kalvojen morfologiaan, mutta resistiivisyys oli alle 1000 $\mu\Omega\text{cm}$ vain yli 700 °C:ssa kasvatetuissa kalvoissa. Kalvojen kiteisyys huononi, kun hapen osapaine oli yli 0,1 mbar.¹¹¹

Zhu et al.¹¹² kasvattivat LNO-kalvoja PLD:llä. Laserin energiatiheys oli 5,0 J/cm², hapen osapaine 20 Pa ja kasvatuslämpötila 450 – 750 °C. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia, mutta 450 °C:ssa kasvatettujen kalvojen röntgenheijastukset olivat heikkoja ja 750 °C:ssa kasvatetuissa kalvoissa oli myös La₂NiO₄-faasia. Myös RHEED-mittaukset vahvistivat, että 450 °C:ssa kasvatetut kalvot olivat monikiteisiä ja 600 – 700 °C:ssa kasvatetut epitaksiaalisia sekä tasaisia. AFM-mittausten perusteella 700 °C:ssa kasvatettujen noin 300 nm paksuisten kalvojen rms-karkeus oli 3,1 nm. 450 °C:ssa kasvatettujen kalvojen resistiivisyys oli noin 800 $\mu\Omega\text{cm}$ ja 600 °C:ssa kasvatettujen noin 300 $\mu\Omega\text{cm}$. 750 °C:ssa kasvatettujen kalvojen resistiivisyys oli taas suurempi La₂NiO₄-faasin takia.¹¹²

Neodyyminikkelaatti (NdNiO₃, NNO) on LNO:n tapaan pseudokuutiollinen perovskiittirakenteinen johtava oksidi, jonka hilavakio (3,81 Å) poikkeaa STO:n hilavakiosta -2,5 %.¹¹⁴⁻¹¹⁹ Toisin kuin LNO, NNO ja muut harvinaisten maametallien nikkelaatit muuttuvat eristäviksi matalissa lämpötiloissa.¹¹⁴⁻¹¹⁹ Bulkki-NNO:lle siirtymälämpötila T_{MI} on -73 °C, mutta ohutkalvoissa sen arvoa voi säätää esimerkiksi substraatin aiheuttamalla jännityksellä, mikä tekee NNO-kalvojen heteroepitaksiasta mielenkiintoista.¹¹⁶⁻¹¹⁸ Resisttiivisyyden muutosta voidaan käyttää hyödyksi esimerkiksi erilaisissa sensoreissa, termokromisissa pinnoitteissa ja haihtumattomissa muisteissa.¹¹⁶ Epitaksiaalisia NNO-kalvoja on kasvatettu STO:lle esimerkiksi sputteroimalla¹¹⁶ ja PLD:llä.^{114,115,117,118}

Laffez et al.¹¹⁶ kasvattivat epitaksiaalisia NNO-kalvoja (001)STO:lle rf-sputteroinnilla. Kalvot kasvatettiin NNO-kohtioista 250 °C:ssa argonin ja hapen seoksessa. Kasvatuslämpötilan todettiin vaikuttavan kalvojen stoikiometriaan ja 250 °C:ssa kasvatettaessa Nd:Ni-suhde oli 1. Kalvot kiteytettiin kuumentamalla niitä 800 °C:ssa 170 bar hapessa kaksi vuorokautta. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat enimmäkseen (001)-orientoituineita, mutta ne sisälsivät myös jonkin verran

monikiteisyyttä. SEM-kuvien perusteella kalvot olivat tasaisia ja koostuivat halkaisijaltaan noin 0,5 μm kokoisista kiteistä. Kalvot olivat metallisia huoneenlämmössä ja niiden resistiivisyys kasvoi vain hieman alle 136 K lämpötilassa.¹¹⁶

Catalan et al.¹¹⁴ kasvattivat epitaksiaalisia NNO-kalvoja (100)STO:lle PLD:llä. Kalvot valmistettiin keraamisesta NNO-kohtiosta, jonka valmistuksessa nikkeliä lisättiin 30 at% ylimäärä. Substraattien lämpötila oli 675 °C, hapen osapaine 0,15 mbar ja laserin energiatiheys 1,5 J/cm². Kasvatuksen jälkeen hapen paine nostettiin 900 mbar:iin. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat (100)-orientoituneita. Kalvojen resistanssi oli noin 3,0 Ω ja siirtymälämpötila T_{MI} noin 130 K.¹¹⁴

Kumar et al.¹¹⁵ kasvattivat epitaksiaalisia NNO-kalvoja PLD:llä kuten Catalan et al., mutta kohtio oli stoikiometristä NNO:a, kasvatuslämpötila oli 700 °C, hapen osapaine 300 mTorr ja laserin energiatiheys 2,0 J/cm². Noin 200 nm paksuiset kalvot olivat XRD-mittausten perusteella epitaksiaalisia ja STO:n aiheuttama vetojännitys pienensi niiden *out of plane* -hilavakiota 3,905 Å:iin. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli 4,0 m Ωcm ja siirtymälämpötila T_{MI} oli 175 K. Kalvot myös muuttuivat tässä lämpötilassa paramagneettisista antiferromagneettisiksi. Magneettinen siirtymä tapahtui laajalla lämpötilavälillä, minkä arvioitiin johtuvan jännityksestä.¹¹⁵

Myös Xiang et al.¹¹⁸ kasvattivat epitaksiaalisia NNO-kalvoja PLD:llä. (001)STO-substraattien lämpötila oli 650 °C ja hapen osapaine 200 mTorr. Kasvatuksen jälkeen kalvoja kuumennettiin 500 °C:ssa hapen paineessa 700 mTorr. AFM-mittausten perusteella kalvot olivat yhtenäisiä ja niiden keskimääräinen karkeus oli 0,3 nm. XRD- ja RSM-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia ja alle 30 alkeiskopin paksuiset kalvot kokonaan jännittyneitä. 100 alkeiskopin paksuiset kalvot olivat relaksoituneita ja *out of plane* - ja *in plane* -hilavakiot olivat suurin piirtein samat, 3,8 Å. Relaksoituneiden kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin 500 $\mu\Omega\text{cm}$ ja T_{MI} noin 150 K.¹¹⁸

Liu et al.¹¹⁷ kasvattivat ultraohuita ja epitaksiaalisia NNO-kalvoja TiO₂-pääteiselle (001)STO:lle kerroksittaisella PLD:llä. Kasvatuslämpötila oli 670 – 730 °C ja hapen osapaine 75 – 120 mTorr. Valmiit kalvot jäähdytettiin 1 atm hapessa. NNO:n kerroksittainen kasvu saavutettiin kasvattamalla noin kahden alkeiskopin paksuinen

kerros nopeasti ja pitämällä sen jälkeen tauko. Prosessia toistettiin, kunnes kalvot olivat 10 – 15 alkeiskopin paksuisia. RHEED- ja AFM-mittausten perusteella kalvot olivat hyvin tasaisia ja niiden keskimääräinen karkeus oli alle 80 pm. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia ja jännittyneitä, *in plane* -hilavakio vastasi STO:n hilavakiota ja *out of plane* -vakio oli 3,75 Å. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin 500 $\mu\Omega\text{cm}$ ja metalli-eriste-siirtymä tapahtui laajalla lämpötilavälillä 150 K lämpötilassa.¹¹⁷

Yao et al.¹¹⁹ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{NdCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ -kalvoja (001)STO:lle PAD:llä (Polymer Assisted Deposition, polymeeriavusteinen kasvatus). NNO:n seostaminen koboltilla mahdollistaa T_{MI} :n hienosäädön. Seoksia, joissa x oli 0, 0,02, 0,05 tai 0,10 valmistettiin liuottamalla neodyymi-, koboltti- ja nikkelinitraatteja vesiliuokseen, jossa oli myös polyetylenei-imiiniä (PEI) ja etyleenidiamiinitetraetikkahappoa (EDTA). Liuoksia sekoitettiin ja kuumennettiin 60 °C lämpötilaan, kunnes niiden viskositeetti oli sopiva, ja levitettiin sitten substraateille *spin coating* -menetelmällä. Kalvoja kuumennettiin hitaasti 700 °C:een ja nopeasti 900 °C:een hapessa. XRD-mittausten perusteella noin 30 nm paksuiset kalvot olivat täysin epitaksiaalisia eikä koboltin määrällä ollut suurta vaikutusta hilavakioon. SEM-kuvien perusteella kalvot olivat tasaisia. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin 2000 $\mu\Omega\text{cm}$ ja niiden T_{MI} pieneni koboltin lisäämisen myötä 195 K:stä (x = 0) 100 K:iin (x = 0,10).¹¹⁹

5.8 Molybdeenia sisältävät oksidit

Strontiummolybdaatti (SrMoO_3 , SMO) on sähköä johtava ja läpinäkyvä perovskiittioksidi.¹²⁰⁻¹²¹ SMO:n resistiivisyys on vain 78 $\mu\Omega\text{cm}$ huoneenlämmössä ja sen hilavakio on 3,975 Å, joka poikkeaa STO:n hilavakiosta 1,8 %, mikä tekee sen epitaksiaalisesta kasvattamisesta helppoa.^{120,121} SMO on myös stabiili korkeissa lämpötiloissa.¹²¹ SMO:a voidaan käyttää esimerkiksi elektrodimateriaalina¹²² ja plasmoniikassa.¹²¹ Epitaksiaalisia SMO-ohutkalvoja on kasvatettu STO:lle esimerkiksi PLD:llä¹²¹⁻¹²³

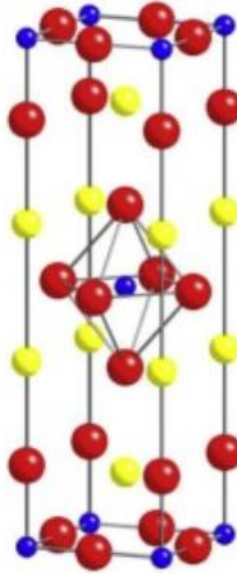
Wang et al.¹²⁰ kasvattivat epitaksiaalisia SrMoO_3 -kalvoja (100)STO:lle PLD:llä. Stoikiometristä SMO-kohtiota säteilytettiin 308 nm laserilla kaksi tuntia, jolloin kalvojen paksuus oli noin 600 nm. Epitaksiaalisia kalvoja saatiin hapen osapaineella $10^{-4} - 10^{-3}$ Pa ja 560 – 640 °C:ssa, korkeammassa hapen osapaineessa tai lämpötilassa

kalvoihin muodostui SrMoO_4 -faasia. Kalvot olivat tasaisimpia, kun hapen osapaine oli pieni. Kalvojen *out of plane* -hilavakio oli hieman bulkki-SMO:n hilavakiota suurempi, mikä johtui SMO:n pseudomorfisesta kasvusta STO:lle, jonka hilavakio on pienempi. Kalvot johtivat sähköä metallisesti, huoneenlämmössä niiden resistiivisyys oli noin $100 \mu\Omega\text{cm}$.¹²⁰

Myös Lekshmi et al.¹²² kasvattivat myös epitaksiaalisia SrMoO_3 -kalvoja PLD:llä. Kalvot valmistettiin säteilyttämällä SrMoO_4 -kohtiota 248 nm laserilla kammiossa, jossa oli 200 mTorr vetyä. Pelkistämällä SrMoO_4 :a vedyllä kalvojen happistoikiometriaa on helppo kontrolloida. STO(100)-substraattien lämpötila oli 500 – 700 °C optimilämpötilan ollessa 610 °C. XRD-mittausten perusteella kalvojen *out of plane* -hilavakio oli bulkkiarvoa suurempi, kuten Wang et al:n tutkimuksissa. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli myös noin $100 \mu\Omega\text{cm}$, joskin ohuemmilla kalvoilla se oli hieman suurempi.¹²²

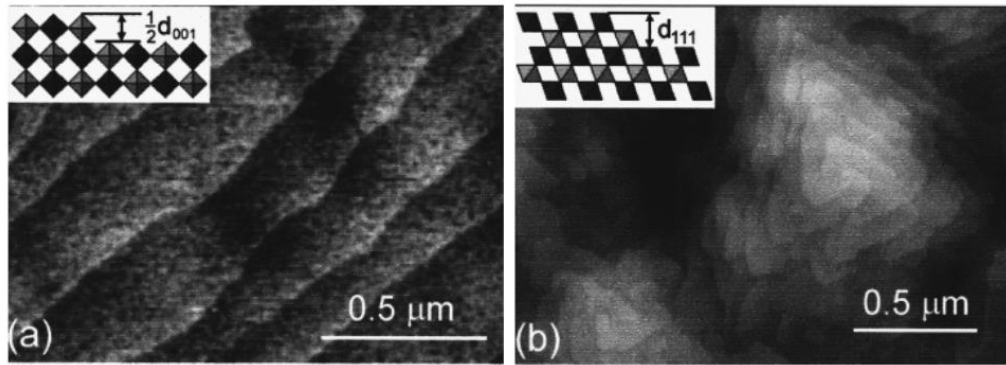
Wells et al.¹²¹ kasvattivat myös epitaksiaalisia SrMoO_3 -kalvoja PLD:llä. 40 – 100 nm paksuiset kalvot valmistettiin stoikiometristä SMO-kohtiota säteilyttämällä tyhjiössä ja (100)STO-substraattien lämpötilassa 650 °C. Kalvojen *out of plane* -hilavakio ja resistiivisyys pienenevät kohti bulkkiarvoja kalvojen paksuuntuessa. Myös kalvojen optisia ominaisuuksia pystyttiin säätämään kalvojen paksuutta muuttamalla.¹²¹

Sr_2MoO_4 on myös johtava strontiummolybdaatti, jolla on K_2NiF_4 -rakenne (Kuva 40) ja jonka *in plane* -hilavakio poikkeaa STO:n hilavakiosta vain 0,3%.¹²⁴ Radetinac et al.¹²⁴ kasvattivat epitaksiaalisia Sr_2MoO_4 -kalvoja (100)STO:lle PLD:llä. Kalvot kasvatettiin UHV-olosuhteissa 1 mTorr argonvirtauksessa kohtioista, jotka koostuivat SrMoO_4 - ja Sr_3MoO_6 -yhdisteistä niin, että kokonaissuhde oli 2:1. Haluttua faasia saatiin vain pienellä substraatin lämpötilavälillä, optimilämpötila oli 885 °C. STO-substraatti pelkistyi kasvatusolosuhteissa ja muuttui johtavaksi, mikä esti kalvojen resistiivisyysmittaukset. Samoissa olosuhteissa (110)DSO (DyScO_3)-substraateille kasvatetut kalvot olivat metallisia ja niiden resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin $90 \mu\Omega\text{cm}$.¹²⁴



Kuva 40: K_2NiF_4 -rakenne, Sr_2MoO_4 :ssä keltaiset atomit ovat strontiumia, siniset molybdeenia ja punaiset happea.¹²⁵ Reproduced with permission from M. Naito, H. Sato, A. Tsukada and H. Yamamoto, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, **546**, 84-114. Copyright 2018 Elsevier.

Sr_2FeMoO_6 (SFMO) on puolimetallinen ja ferromagneettinen perovskiitti, jota voidaan mahdollisesti käyttää esimerkiksi magneettikenttäsensoreissa.^{10,126} Manako et al.¹⁰ kasvattivat epitaksiaalisia SFMO-kalvoja (111)- ja (100)STO:lle PLD:llä. Stoikiometrisia SFMO-kohtioita säteilytettiin 248 nm laserilla, hapen osapaine oli 10^{-6} Torr ja substraattien lämpötila 900 °C. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia molemmilla substraateilla ja niiden *out of plane* -hilavakio oli hieman bulkkiarvoa suurempi, mikä johtui puristusjännityksestä *in plane* -tasossa. (100)-kalvoissa oli AFM-mittausten (Kuva 41) perusteella alkeiskopin korkuisia askelmia. (111)-kalvot muodostuivat kolmion muotoisista kiteistä, joissa näkyi spiraalimainen rakenne, joka koostui alkeiskopin korkuisista askelmista. Tämän perusteella (100)-kalvot kasvoivat *step flow* -mekanismilla ja (111)-kalvot defektilähtöisellä 2D-mekanismilla. (111)-kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli pienempi, noin $1\text{ m}\Omega\text{cm}$, kun taas (100)-kalvojen resistiivisyys oli noin $2\text{ m}\Omega\text{cm}$.¹⁰



Kuva 41: AFM-kuvia SFMO-kalvoista, jotka on kasvatettu a) (100)STO:lle ja b) (111)STO:lle.¹⁰ Reproduced with permission from T. Manako, M. Izumi, Y. Konishi, K. Kobayashi, M. Kawasaki and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett., **74**, 2215-2217. Copyright 1999 AIP Publishing.

Hauser et al.¹²⁶ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -kalvoja magnetronisputteroinnilla UHV:ssa. 230 – 500 nm paksuiset kalvot kasvatettiin (100)- ja (111)STO-substraateille sputteroimalla stoikiometrisiä SFMO-kohtioita. Substraattien lämpötilaa vaihdeltiin ja optimikasvu saavutettiin 800 °C:ssa. Sputterointiin käytettiin puhdasta argonia tai argonia, jossa oli 0,02 – 2,00 % vetyä tai happea. Näiden kaasujen lisäämisellä ei ollut vaikutusta kalvojen stoikiometriaan. EDS- ja RBS-mittausten perusteella kalvojen stoikiometria oli Mo-rikas, kun kokonaispaine oli suurempi kuin 70 mTorr, ja noin $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,94}\text{Mo}_{1,06}\text{O}_6$, kun kokonaispaine oli 6,7 mTorr. XRD-mittausten perusteella matalissa paineissa kasvatetut kalvot olivat puhtaasti epitaksiaalista $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -faasia sekä (100)- että (111)-substraateilla ja niissä oli substraatin aiheuttamaa puristusjännitystä. Fe- ja Mo-kationit olivat myös hyvin järjestäytyneitä.¹²⁶

5.9 Ruteniumia sisältävät oksidit

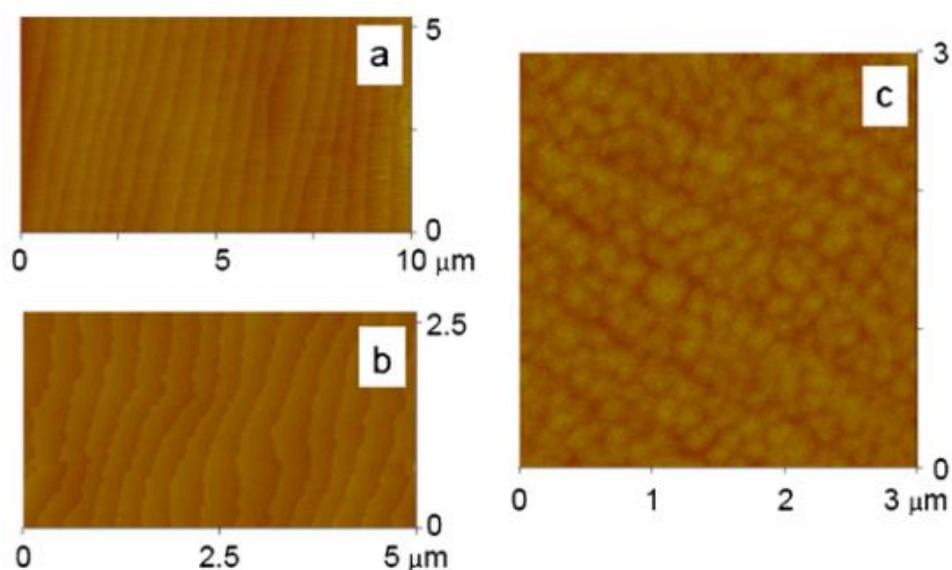
SrRuO_3 (SRO, strontiumrutenaatti) on pseudokuutiollinen ja erittäin hyvin sähköä johtava perovskiitti, jonka hilavakiot ovat $a = 5,57 \text{ \AA}$, $b = 5,53 \text{ \AA}$ ja $c = 7,86 \text{ \AA}$.¹²⁷ a- ja b-hilavakiot ovat suurin piirtein kahden STO:n (110)-tason välin mittaiset. SRO on ferromagneettinen noin 160 K alapuolella.⁹ SRO on yksi harvoista oksideista, joka johtaa sähköä ilman seostamista, mikä tekee siitä hyvän elektrodimateriaalin heterorakenteisiin.^{127,11} SRO:a on kasvatettu epitaksiaalisesti STO:lle useilla eri tekniikoilla, muun muassa sputteroimalla,¹²⁸ PLD:llä^{127,11,9} ja MOCVD:llä,¹²⁹ ja sen ominaisuuksia on tutkittu erityisesti ohutkalvomuodossa.

Eom et al.¹²⁸ kasvattivat $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -ohutkalvoja ($x = 0, 0,5$ tai 1) 90° *off axis* -sputtertoimalla SrRuO_3 -, CaRuO_3 - ja $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{RuO}_3$ -kohtiota. Kalvot kasvatettiin 680°C :ssa (100)STO-substraateille kaasukehässä, jossa oli 60 mTorr argonia ja 40 mTorr happea. Sputtertoinnin jälkeen kalvot jäähdytettiin 300 Torr hapessa. Kasvunopeus oli $0,2 \text{ \AA/s}$ ja kalvojen lopulliset paksuudet olivat 50 – 200 nm. XRD-mittausten perusteella SRO-kalvot koostuivat epitaksiaalisista kiteistä, joiden orientaatio oli $\text{SRO}[\bar{1}10]||\text{STO}[010]$ ja $\text{SRO}[001]||\text{STO}[001]$. CaRuO_3 -kalvot koostuivat kahdenlaisista kiteistä, joiden orientaatiot olivat $\text{CRO}[001]$, $[\bar{1}10]||\text{STO}[001]$ ja $\text{CRO}[001]$, $[\bar{1}10]||\text{STO}[010]$, ja joita oli molempia suunnilleen yhtä paljon. STO-substraattien 2,3 % leikkausvirheen ja SRO:n hilavakion yhteensopivuuden arvioitiin edistäneen SRO-kalvojen kasvua vain yhdessä orientaatioissa ja pseudomorfisesti. AFM- ja SEM-kuvien perusteella kalvot olivat myös hyvin tasaisia; keskimääräinen karkeus oli vain noin yhden alkeiskopin verran. Kaikkien kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin $340 \mu\Omega\text{cm}$ ja se kasvoi lämpötilan funktiona.¹²⁸

Chen et al.¹²⁷ kasvattivat epitaksiaalisia SRO-ohutkalvoja (001)STO:lle PLD:llä. Substraatit käsiteltiin ennen kasvatusta 880°C :ssa 10 Torr hapessa. Noin 300 nm paksuiset kalvot kasvatettiin $630 - 880^\circ\text{C}$:ssa ja 100 – 350 mTorr hapen osapaineessa laserilla, jonka energiatiheys oli noin 5 J/cm^2 . XRD-mittausten perusteella 730°C :ssa ja 100 mTorr hapen osapaineessa kasvatetut kalvot olivat epitaksiaalisia, niiden *in plane* -orientaatio oli $\langle 100 \rangle \text{SRO} || \langle 110 \rangle \text{STO}$ ja hilavakioiden ero 0,5 %. Kanavoimis-RBS-mittausten perusteella raja SRO-kalvon ja STO-substraatin välillä oli terävä ja epitaksia rajapinnalla oli hyvä. Kalvot johtivat sähköä metallisesti ja huoneenlämmössä niiden resistiivisyys oli $310 \mu\Omega\text{cm}$. Defektien lisääminen kalvoihin 400 MeV H^+ -ioneilla kasvatti kalvojen resistiivisyyttä erityisesti alemmissa lämpötiloissa ja resistiivisyyden lämpötilakäyrä muistutti Eom et al.:n sputtertoimalla kasvattamien kalvojen lämpötilakäyriä¹²⁸, minkä perusteella PLD:llä kasvatetuissa kalvoissa oli vähemmän defektejä kuin sputtertoimalla kasvatetuissa.¹²⁷

Lee et al.¹¹ kasvattivat epitaksiaalisia SRO-ohutkalvoja etsatuille (100)- ja (111)STO-substraateille PLD:llä. 37 – 38 nm paksuiset kalvot kasvatettiin 100 mTorr hapen osapaineessa 700°C :ssa stoikiometrisestä kohtiosta. XRD-mittausten perusteella molemmille substraateille kasvatetut kalvot olivat pseudomorfisia ja STO aiheutti

niihin puristusjännitystä. AFM-mittausten perusteella molemmille substraateille kasvatetut kalvot olivat tasaisia, mutta SRO kasvoi luultavasti *step flow* -mekanismilla (100)STO:lle ja saarekkeina (111)STO:lle (Kuva 42). Kalvojen keskimääräinen karkeus oli vain 0,25 nm. (100)STO:lle kasvatettujen kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli 280 $\mu\Omega\text{cm}$, (111)STO:lle kasvatettujen 250 $\mu\Omega\text{cm}$. Eron arvioitiin johtuvan Ru-Ru-etäisyydestä, joka vastasi (111)STO:lle kasvatetuissa kalvoissa lähes bulkkiarvoa mutta oli (100)STO:lle kasvatetuissa kalvoissa *in plane* -suunnassa pienempi.¹¹

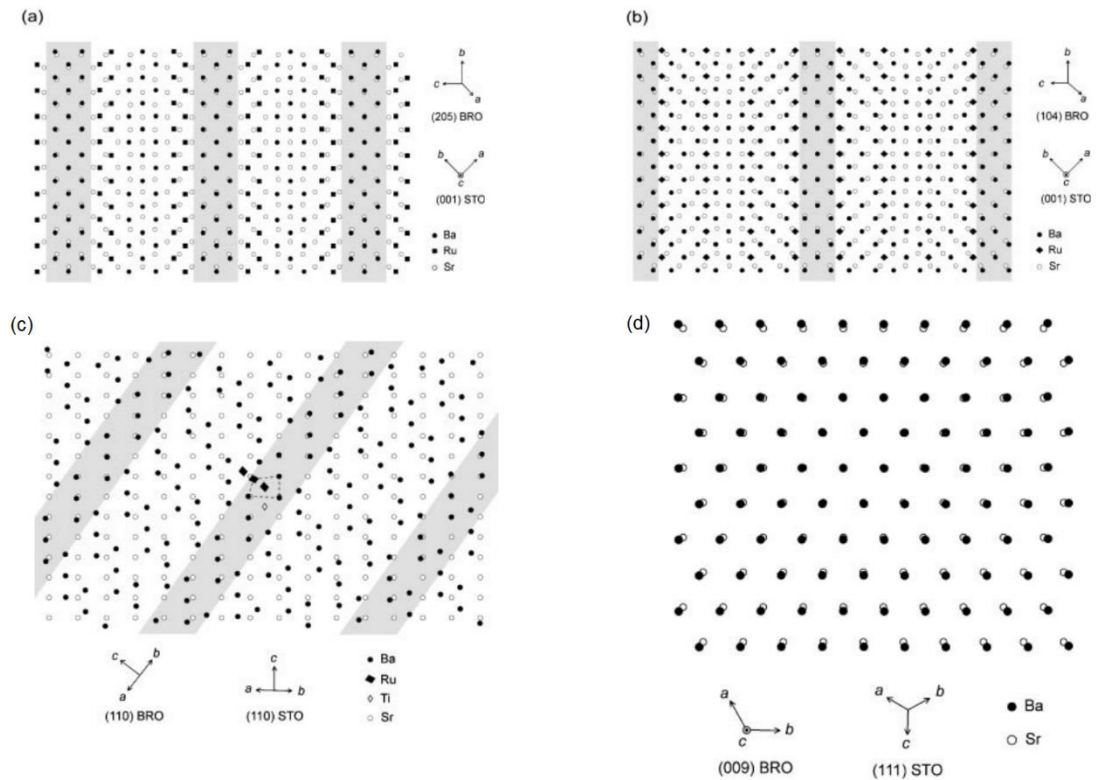


Kuva 42: AFM-kuvia a) (111)STO:sta ennen SRO-ohutkalvojen kasvatusta, b) 37 nm paksuisesta SRO:sta (100)STO:lla ja c) 37 nm paksuisesta SRO:sta (111)STO:lla.¹¹ Distributed under a Creative Commons Attribution (CC BY 2.0) Licence.

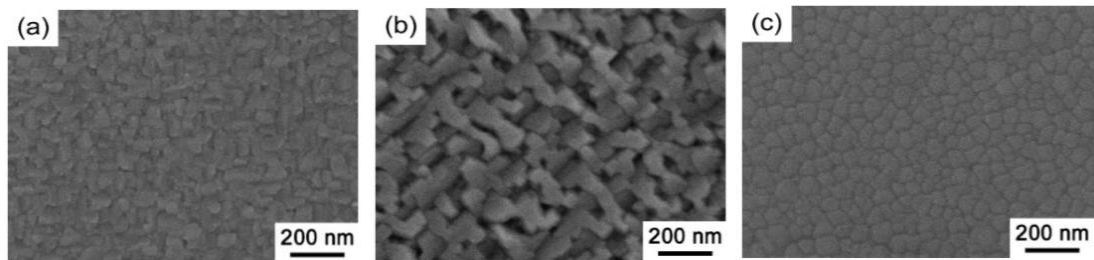
Woo et al.⁹ kasvattivat SRO-ohutkalvoja PLD:llä kuten Lee et al., mutta kalvoja kasvatettiin lisäksi (110)STO-substraateille. Substraattien ja SRO:n orientaation todettiin vaikuttavan kasvunopeuteen: (100)STO:lla kasvunopeus oli 0,038 Å/pulssi, (110)STO:lla 0,034 Å/pulssi ja (111)STO:lla 0,029 Å/pulssi. Erot eivät johtuneet substraattien aiheuttamasta jännityksestä, koska samat kasvunopeudet pätevät myös, kun kalvot olivat yli 80 nm paksuisia ja täysin relaxoituneita. Myös kasvumekanismi oli eri substraateilla erilainen: (100)STO:lla 2D *step flow* Frank-van der Merwe-mekanismi, (110)STO:lla Stranski-Krastranov-mekanismi ja (111)STO:lla 3D Volmer-Weber-mekanismi. Erojen arvioitiin johtuvan substraattien pintojen eri polarisaatioista; (100)STO:n pinta on pooliton, (110)STO:n pinta on joko (SrRuO)⁴⁺- tai (O₂)⁴⁻-päätteinen ja (111)STO:n (Ru)⁴⁺- tai (SrO₃)⁴⁻-päätteinen.⁹

Schwarzkopf et al.¹²⁹ kasvattivat 15 – 30 nm paksuisia epitaksiaalisia SRO-ohutkalvoja (100)STO:lle MOCVD:llä. Sr(thd)₂-tetraglyymiä ja Ru(thd)₃:a liuotettiin tolueneeniin konsentraatioilla 0,001 – 0,1 M, ja liuokset syötettiin 240 °C flash-haihduttimeen. Sr:Ru-suhdetta vaihdeltiin välillä 0,08 – 0,5. Kuljetus- ja laimennuskaasuna toimi argon ja reaktiokaasuna happi. (100)STO-substraattien pinta oli käsitelty niin, että niiden terassit olivat tasaisia. Substraattien lämpötila oli 670 – 760 °C. Lähtöaineiden haihtumisen tehokkuuksien eron vuoksi stoikiometrisiä kalvoja saatiin Sr:Ru-suhteella 0,08 – 0,13. Stoikiometriset kalvot vaativat myös sopivaa hapen osapainetta sekä kasvatus- (yli 30 %) että jäähdytysvaiheessa (noin 2 %). Kalvojen kasvunopeus oli suurin substraattien lämpötilan ollessa 700 °C. Kalvot olivat pseudomorfisia, kun kasvunopeus oli 0,14 – 0,2 nm/min. Pienemmillä kasvunopeuksilla hiiliepäpuhtaudet estivät pintadiffuusiota ja suuremmilla nopeuksilla pinnoista tuli ylikyllästettyjä. Toisin kuin PLD:llä kasvatetut kalvot, MOCVD-kalvot kasvoivat 3D Volmer-Weber-mekanismilla. Eron arvioitiin johtuvan erilaisesta kaasufaasista sekä mahdollisista hiiliepäpuhtauksista. Kalvot olivat kuitenkin XRD-mittausten perusteella epitaksiaalisia ja johtivat sähköä metallisesti, huoneenlämmössä niiden resistiivisyys oli noin 250 μΩcm.¹²⁹

BaRuO₃ (BRO) on SRO:n ja CRO:n tapaan hyvin sähköä johtava ja kemiallisesti stabiili yhdiste, mutta rakenteeltaan pseudokuutiollisen perovskiitin sijaan heksagonaalinen perovskiitti.¹² Ito et al.¹² kasvattivat epitaksiaalisia BRO-ohutkalvoja PLD:llä. Noin 100 nm paksuiset ohutkalvot kasvatettiin stoikiometrisestä BRO-kohtiosta (001)-, (110)- ja (111)STO-substraateille 700 °C:ssa 13 Pa hapen osapaineessa. XRD-mittausten perusteella (001)STO:lle kasvatetuissa kalvoissa esiintyi kahta epitaksiaalista orientaatiota: (205)BRO||(001)STO ja (104)BRO||(001)STO (Kuva 43 a ja b). (110)- ja (111)STO:lle kasvatetuissa kalvoissa orientaatiot olivat (110)BRO||(110)STO (Kuva 43 c) ja (009)BRO||(111)STO (Kuva 43 d). RHEED- ja AFM-tutkimusten perusteella (111)STO:lle kasvatetut kalvot olivat tasaisia ja (001)- ja (110)STO:lle kasvatetut kalvot koostuivat suorakulmion muotoisista kiteistä (Kuva 44). Kaikki kalvot johtivat metallisesti sähköä. (111)STO:lle kasvatettujen kalvojen johtavuus huoneenlämmössä oli 9,1 μΩcm ja muille substraateille kasvatettujen hieman vähemmän.¹²



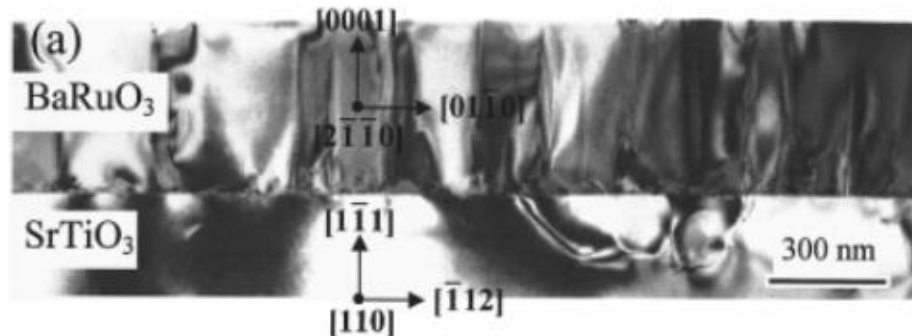
Kuva 43: a) ja b) (205)BRO ja (104)BRO (001)STO-tasolla, c) (110)BRO (110)STO-tasolla ja d) (009)BRO (111)STO-tasolla. Varjostetuilla alueilla hilat ovat lähes toisiaan vastaavia.¹² Reproduced with permission from A. Ito, H. Masumoto and T. Goto, *Mater. Trans.*, **48**, 227-233. Copyright 2007 The Japan Institute of Metals and Materials.



Kuva 44: FESEM-kuvia BRO-kalvoista, jotka on kasvatettu a) (001)STO:lle, b) (110)STO:lle ja c) (111)STO:lle. Reproduced with permission from A. Ito, H. Masumoto and T. Goto, *Mater. Trans.*, **48**, 227-233. Copyright 2007 The Japan Institute of Metals and Materials.

Lee et al.¹³⁰ kasvattivat epitaksiaalisia BRO-ohutkalvoja (111)STO:lle 90° off axis -sputteroinnilla. Noin 460 nm paksuiset kalvot kasvatettiin 650°C :ssa stoikiometrisestä BRO-kohtiosta kaasukehässä, jonka kokonaispaine oli 200 mTorr ja jossa hapen osapaine oli 80 mTorr. XRD-mittausten perusteella kalvot koostuivat kokonaan nelikerroksisesta heksagonaalisesta faasista, jonka orientaatio oli

(1000)BRO||(111)STO ja $[2\bar{1}\bar{1}0]$ BRO|| $[110]$ STO. BRO:n hilavakiot vastasivat bulkkiarvoja, eli kalvot olivat relaksoituneita. TEM-kuvien (Kuva 45) perusteella kalvoissa oli antifaasirajoja sekä jännityksestä johtuvia dislokaatioita. STM-kuvien perusteella kalvot olivat tasaisia ja kasvoivat 2D-saarekkeina. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli $810\ \mu\Omega\text{cm}$, noin kaksi kertaa bulkkiarvon verran, minkä arvioitiin johtuvan antifaasirajoista ja dislokaatioista.¹³⁰



Kuva 45: TEM-kuva 460 nm paksuisesta BRO-kalvosta (111)STO:lla.¹³⁰ Reproduced with permission from M. K. Lee, C. B. Eom, W. Tian, X. Q. Pan, M. C. Smoak, F. Tsui and J. J. Krajewski, Appl. Phys. Lett., 77, 364-366. Copyright 2000 AIP Publishing.

Kalsiumrutenaatti (CaRuO_3 , CRO) on SRO:n tapaan johtava perovskiittirakenteinen yhdiste. CRO:n pseudokuutiollinen hilavakio poikkeaa STO:n vakioista $-2,0\ \%$, mutta se on lähellä joidenkin ferrosähköisten yhdisteiden kuten $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$:n hilavakioita.¹³¹ Higashi et al.¹³¹ kasvattivat epitaksiaalisia CRO-ohutkalvoja (100)STO:lle MOCVD:llä. Kasvatuslämpötila oli $750\ ^\circ\text{C}$, reaktorin paine oli $1300\ \text{Pa}$ ja lähtöaineina käytettiin bis-thd-kalsiumtetraeeniä, rutenium-tris-thd:a tai bis-EtCp-ruteniumia sekä happea. Molemmilla ruteniumlähtöaineilla kasvatetut kalvot olivat XRF-mittausten perusteella stoikiometrisia. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia ja niiden orientaatio oli (100)CRO||(100)STO. AFM-mittausten perusteella kalvot olivat hyvin tasaisia ja niiden keskimääräinen karkeus oli vain pseudokuutiollisen alkeiskopin verran. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin $200\ \mu\Omega\text{cm}$ eikä se riippunut niiden paksuudesta.¹³¹

Taniguchi et al.¹³² kasvattivat epitaksiaalisia $\text{CaRu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (CRTO)- ja $\text{CaRu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (CRMO)-kalvoja (100)STO:lle sooli-geeli-menetelmällä. Titaanin tai mangaanin lisääminen CRO:iin tekee siitä ferromagneettista. Kalsiumalkoksidin ja rutenium-titaani/mangaani-alkoksidin liuosta levitettiin substraateille *spin coating* -tekniikalla ja kuumennettiin $300\ ^\circ\text{C}$:ssa. Prosessia toistettiin kunnes kalvot olivat halutun

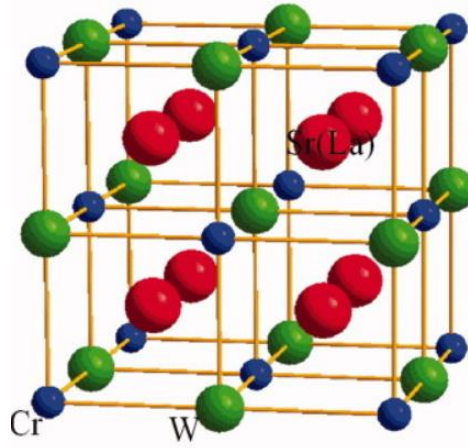
paksuisia ja lopuksi ne kiteytettiin 900 °C:ssa. SEM-kuvien perusteella CRTO-kalvot olivat hyvin tasaisia, mutta CRMO-kalvot olivat karkeampia. Molemmat kalvot olivat XRD-mittausten perusteella epitaksiaalisia ja (100)-orientoituneita. Kun Ti/Mn-atomien määrä oli pieni, kalvojen c-akselin hilavakio oli hieman suurempi kuin bulkkiarvo, minkä arvioitiin johtuvan kalvojen ja STO:n lämpölaajenemiskertoimien eroista. Hilavakio oli sitä pienempi, mitä suurempi seosatomien osuus oli. Kalvot johtivat sähköä metallisesti, kun $x < 0,3$ molemmissa yhdisteissä, tätä korkeammilla arvoilla kalvot olivat puolijohteita.¹³²

Titaanin lisääminen strontiumrutenaattiin parantaa myös sen kykyä vastustaa pelkistymistä korkeissa lämpötiloissa.¹³³ Ohara et al.¹³³ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{SrRu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (SRTO)-ohutkalvoja (100)STO:lle. Kalvot valmistettiin magnetroni-rf-sputteroimalla STO- ja SRO-kohtioita induktiivisesti kytkettyä plasmää käyttäen korkeassa tyhjiössä ja 600 °C:ssa. Ru:Ti-suhdetta säädettiin muuttamalla kohtioihin kohdistuvaa tehoa. SRTO-kalvot kasvatettiin argonkaasussa ja SRO-kalvot $\text{Ar}:\text{O}_2 = 4:1$ seoksessa. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia ja sitä kiteisempiä, mitä enemmän ne sisälsivät titaania. Syyn arvioitiin olevan se, että puhtaassa argonissa kasvatetuissa kalvoissa SRO:iin syntyy enemmän happivajetta kuin STO:iin. Kun $x < 0,2$, kalvojen johtavuus huoneenlämmössä oli noin $300 \mu\Omega\text{cm}$ ja tätä suuremmilla arvoilla resistiivisyys kasvoi. Kalvot, joissa $x = 0,48$, pysyivät kuitenkin johtavina, kun niitä kuumennettiin 600 °C:ssa argonin ja vedyn seoksessa (3 % H_2) ruteniumin pelkistymisen takia.¹³³

5.10 Volframia sisältävät oksidit

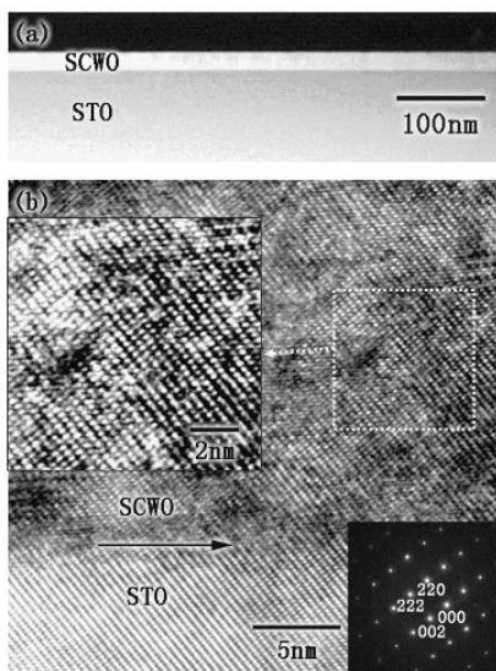
Sr_2CrWO_6 (SCWO) on ferrimagneettinen tuplaperovskiittirakenteinen puolimetalli, jonka kuutiollinen hilavakio a_c eroaa STO:n hilavakiosta 0,6 %.¹³⁴ SCWO-kalvoissa, joissa B-hilapaikka on täysin järjestäytynyt, kromi- ja volframi-ionit vuorottelevat ruokasuolamaisesti (Kuva 46).¹³⁴ Venimadhav et al.¹³⁴ valmistivat epitaksiaalisia SCWO-kalvoja (100)STO:lle PLD:llä. 120 nm paksuiset ohutkalvot valmistettiin stoikiometrisistä kohtioista 800 °C:ssa puhtaassa argonissa tai $\text{Ar}:\text{O}_2$ -seoksessa (0,2 % O_2 10 Pa argonissa). XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia. Puhtaassa argonissa kasvatettujen kalvojen B-hilapaikka oli järjestäytymätön, $\text{Ar}:\text{O}_2$ -seoksessa kasvatettujen 60 – 65 % järjestäytynyt. STO:lle kasvatettujen kalvojen resistiivisyyden mittaaminen ei ollut mahdollista, koska pelkistävät

kasvatusolosuhteet tekivät STO:sta johtavan, mutta vastaavat LaAlO_3 :lle Ar/O_2 -seoksessa kasvatetut kalvot olivat ferromagneettisia ja metallisia ja niiden resistiivisyys huoneenlämmössä oli $2,9 \text{ m}\Omega\text{cm}$.¹³⁴



Kuva 46: SCWO:n (tai La_2CrWO_6 :n) tuplaperovskiittirakenne ilman happiatomeja, B-hilapaikka 100 % järjestäytynyt.¹³⁵ Reproduced with permission from J. Wang, J. Meng and Z. Wu, J. Comput. Chem., 32, 3313-3318. Copyright 2011 John Wiley and Sons.

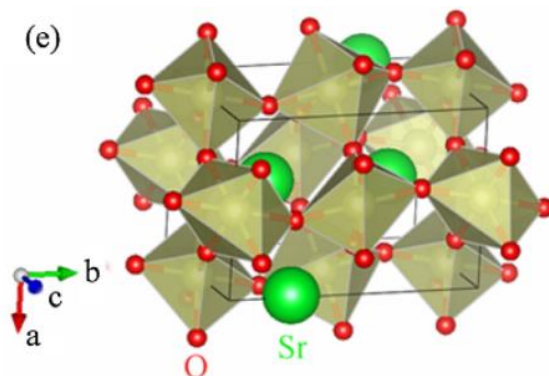
Ji et al.¹³⁶ kasvattivat epitaksiaalisia SCWO-kalvoja (111)STO:lle PLD:llä. Kalvot kasvatettiin UHV:ssa stoikiometrisestä SCWO-kohtiosta laserilla, jonka energiatiheys oli $1,2 \text{ J/cm}^2$. Substraattien lämpötila oli 800°C . XRD-mittausten perusteella noin 30 nm paksuiset kalvot olivat epitaksiaalisia ja jännittyneitä. XRD-mittauksissa ei havaittu superrakenteen piikkiä, joten hilan B-paikka ei ollut järjestäytynyt. Kalvojen pinta ja rajapinta substraatin kanssa olivat AFM- (Kuva 47) ja TEM-kuvien perusteella tasaisia. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin $40 \mu\Omega\text{cm}$. Kalvojen magnetisaatio ei kuitenkaan vastannut bulkkiarvoa, minkä arvioitiin johtuvan happivajauksista.¹³⁶



Kuva 47: TEM- ja SAD-kuvia (111)STO:lle kasvatetusta SCWO-kalvosta.¹³⁶ Reproduced with permission from W. Ji, J. Xu, L. Jiao, J. Wang, Z. Gu, Y. B. Chen, J. Zhou, S. Yao and S. Zhang, *Ceramics International*, **39**, 9305. Copyright 2013 Elsevier.

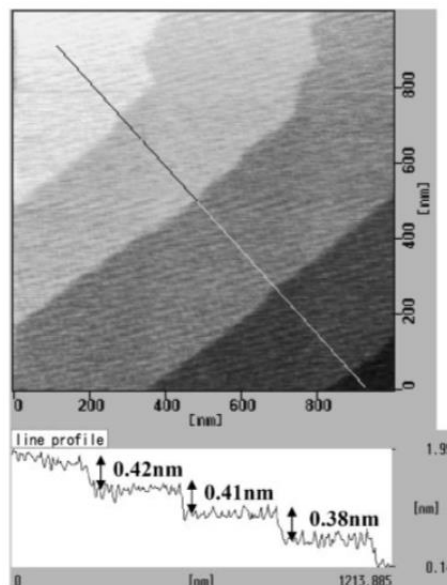
5.11 Iridiumia sisältävät oksidit

Strontiumiridaatilla (SrIrO_3) on kaksi mahdollista kiderakennetta: ortorombinen perovskiittirakenne (Kuva 48), joka on stabiili korkeassa paineessa ja lämpötilassa, sekä monokliininen BaTiO_3 -rakenne, joka on stabiili huoneenlämmössä ja ilmanpaineessa.¹³⁷⁻¹³⁹ Ortorombisen faasin pseudokuutiollinen hilavakio poikkeaa STO:n hilavakiosta 1,54 %.¹³⁷⁻¹³⁹ Epitaksiaalisia strontiumiridaattikalvoja on kasvatettu STO:lle esimerkiksi PLD:llä^{138,139} ja MOCVD:llä.¹³⁷



Kuva 48: Ortorombisen SrIrO_3 :n rakenne.¹³⁹ Reproduced with permission from S. Zhang, L. Zhang, F. Wu, H. Wu, J. Zhou, Y. B. Chen, Y. Chen and S. Yao, *Applied Surface Science*, **280**, 282-286. Copyright 2013 Elsevier.

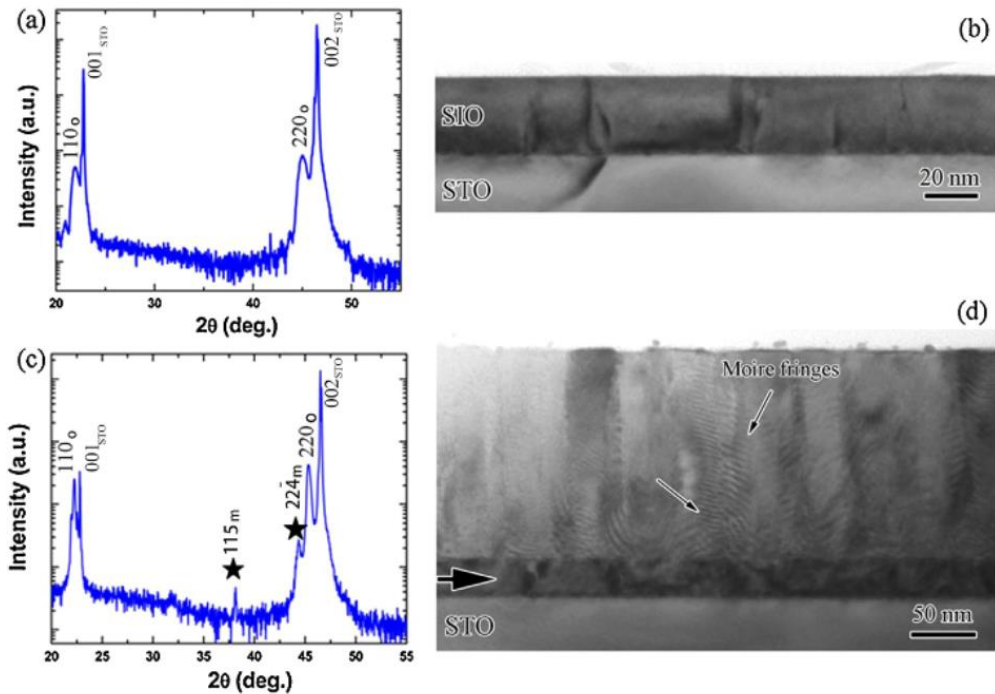
Kim et al.¹³⁷ kasvattivat epitaksiaalisia SrIrO_3 -kalvoja (100)STO:lle MOCVD:llä. Kasvatustemperatura oli 700 °C ja lähtöaineina käytettiin $\text{Sr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2(\text{C}_8\text{H}_{23}\text{N}_5)_x$ ja $\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_8)$ sekä happea. Kokonaispaine reaktorissa oli $1,3 \times 10^3$ Pa ja kaasujen virtausnopeus 600 cm^3/min . Kasvunopeus oli 50 – 70 nm/h. XRD-mittausten perusteella 70 nm paksuiset kalvot olivat epitaksiaalisia, ja XRD-piikkien FWHM-arvo oli vain $0,05^\circ$, mikä vastasi STO-substraattien arvoja. Strontiumiridaatin *in plane* -hilavakiot vastasivat lähes täysin substraatin vakioita ja *out of plane* -hilavakio oli suurempi kuin bulkkiarvo. Substraatin aiheuttama jännitys mahdollisti siis ortorombisen perovskiittifaasin valmistuksen matalassa paineessa. Kalvot olivat myös atomaarisesti tasaisia ja mukailivat substraatin askelmia (Kuva 49). Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli 740 $\mu\Omega\text{cm}$, joka on vähemmän kuin ilmoitettu bulkkiarvo 4000 $\mu\Omega\text{cm}$.¹³⁷



Kuva 49: SPM-kuva SrIrO_3 -kalvosta sekä profiili.¹³⁷ Reproduced with permission from Y. K. Kim, A. Sumi, K. Takahashi, S. Yokoyama, S. Ito, T. Watanabe, K. Akiyama, S. Kaneko, K. Saito and H. Funakubo, *Jpn J Appl Phys Part 2 Letter*, **45**, L36-L38. Copyright 2006 The Japan Society of Applied Physics.

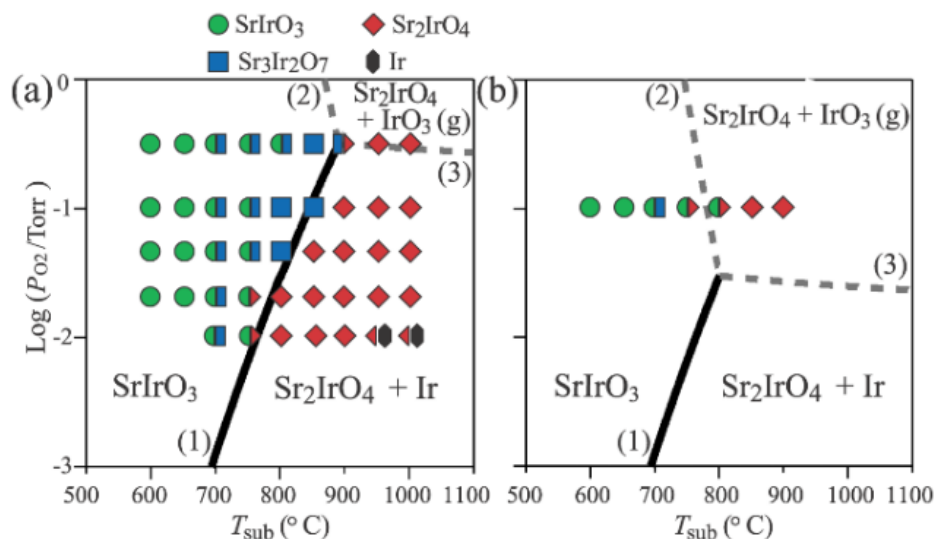
Zhang et al.¹³⁹ kasvattivat eri paksuisia epitaksiaalisia SrIrO_3 -kalvoja TiO_2 -pääteiselle (100)STO:lle PLD:llä. Substraatin lämpötila oli 730 °C ja hapen osapaine 20 Pa. Kalvoja pidettiin kasvatuksen jälkeen samassa lämpötilassa hapen osapaineessa 200 Pa. 30 nm paksuiset kalvot olivat XRD- ja TEM-tutkimusten perusteella ortorombisia sekä epitaksiaalisia, tasaisia ja muodostivat selkeän rajan STO-substraatin kanssa. Kuten Kim et al.:n tutkimuksissa, STO:n aiheuttama jännitys stabilisoi metastabiilin

ortorombisen faasin. 140 nm paksuisissa kalvoissa erottui kaksi kerrosta: alempi oli 30 nm paksuisten kalvojen tapaan epitaksiaalista ortorombista faasia, mutta ylempi kerros muodostui ortorombisista ja monokliinisista kiteistä (Kuva 50).¹³⁹



Kuva 50: XRD-kuvaajat ja TEM-kuvat 30 nm paksuisesta SrIrO_3 -kalvosta (a ja b) sekä 140 nm paksuisesta kalvosta (c ja d). Mustat tähdet kuvaavat SrIrO_3 :n monokliinisen faasin heijastuksia ja nuolet kahden osittain limittäisen kiteen aiheuttamia Moire-reunoja.¹³⁹ Reproduced with permission from S. Zhang, L. Zhang, F. Wu, H. Wu, J. Zhou, Y. B. Chen, Y. Chen and S. Yao, Appl. Surf. Sci., **280**, 282-286. Copyright 2013 Elsevier.

Nishio et al.¹³⁸ kasvattivat epitaksiaalisia SrIrO_3 -kalvoja sekä eristäviä $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ - ja Sr_2IrO_4 -kalvoja (100)STO:lle PLD:llä. Noin 100 nm paksuiset kalvot kasvatettiin stoikiometrisestä SrIrO_3 -kohtiosta muuttamalla laserin energiatihyyttä, hapen osapainetta ja substraatin lämpötilaa (Kuva 51). SrIrO_3 -faasia saatiin, kun substraattien lämpötila oli pienempi kuin 800 °C. Kalvot olivat XRD-mittausten perusteella epitaksiaalisia, ortogonaalisia ja relaksoituneita. Niiden resistiivisyydet vastasivat bulkkiarvoja.¹³⁸



Kuva 51: Faasidiagrammit $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ -yhdisteistä kalvoissa, jotka on kasvatettu käyttäen energiatihyyttä a) $3,75 \text{ J/cm}^2$ ja b) $0,78 \text{ J/cm}^2$.¹³⁸ Distributed under a Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) Licence.

6 Nitridit

Taulukko 5: yhteenveto STO:lle kasvatetuista nitrideistä

Yhdiste	Hilarakenne	Hilavakio ja ero STO:n vakioon	Kasvatusmenetelmä	Kasvatuslämpötila
TiN	Kuutiollinen	4,10 Å (+5,0 %)	PAD	Kuumennus 510 ja 900 °C [140]
VN	Kuutiollinen	4,13 Å (+5,8 %)	Laser-MBE	400 °C [141]
Mn ₄ N	Kuutiollinen	3,90 Å (-1,0 %)	MBE	450 °C [142]
Co _x Mn _{4-x} N	Kuutiollinen	3,74 – 3,90 Å (-4,2 – -1,0 %)	MBE	150 – 300 °C [154]
Fe ₃ N	Heksa-gonaalinen	a=4,66 Å (+19,3 %) c=4,32 Å (+10,6 %)	Laser-MBE	350 °C [143]
Fe ₄ N	Kuutiollinen	3,80 Å (-2,8 %)	Sputterointi	350 – 450 °C [144]
			MBE	450 °C [145, 146]
Ni _x Fe _{4-x} N	Kuutiollinen	3,75 – 3,80 Å (-4,0 % – -2,8 %)	MBE	150 – 300 °C [153]
Co ₄ N	Kuutiollinen	3,74 Å (-4,2 %)	MBE	350 – 450 °C [147]
Co ₃ FeN	Kuutiollinen		MBE	350 – 450 °C [146]
CoN	Kuutiollinen	4,72 Å (+9,3 %)	Laser-MBE	370 °C [148]
NbN	Kuutiollinen	4,39 Å (+12,4 %)	PAD	Kuumennus 550 ja 900 °C [149]
			PEMBE	730 °C, kuumennus 800 °C [150]
Mo ₂ N	Kuutiollinen	4,16 Å (+6,5 %)	PAD	Kuumennus 510 ja 950 °C [151]

Taulukko 5: yhteenveto STO:lle kasvatetuista nitrideistä

Yhdiste	Hilarakenne	Hilavakio ja ero STO:n vakioon	Kasvatusmenetelmä	Kasvatustemperatura
BaZrN₂	Tetragonaalinen	a=4,16 Å (+6,3 %) c=8,40 Å	PAD	Kuumennus 1000 °C [152]
BaHfN₂	Tetragonaalinen	a=4,13 Å (+5,8 %) c=8,38 Å	PAD	Kuumennus 1000 °C [152]

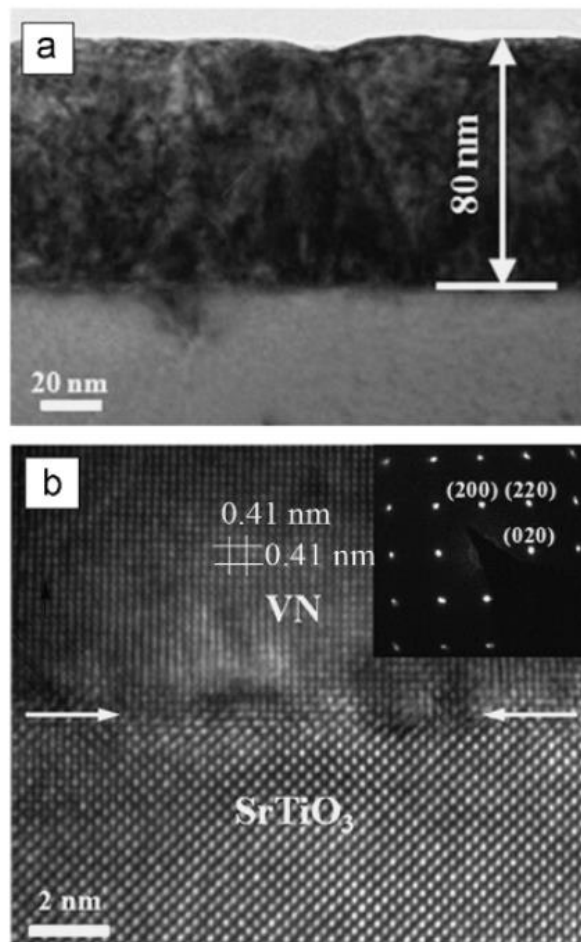
6.1 Titaaninitridi

Titaaninitridi (TiN) on huoneenlämmössä sähköä johtava yhdiste, jonka rakenne on kuutiollinen ja jonka hilavakio poikkeaa STO:n hilavakiosta noin +5 %.¹⁴⁰ Luo et al.¹⁴⁰ kasvattivat epitaksiaalisia titaaninitridikalvoja (100)STO:lle PAD:llä. Lähtöaineliuos valmistettiin lisäämällä titaanitetrakloridia ja vetyperoksidia sisältävää liuosta hitaasti polyetyleeni-imiiniä ja etyleenidiamiinitetraetikkahappoa sisältävään liuokseen. Liuos levitettiin substraateille *spin coating* -tekniikalla ja kalvot kuumennettiin typen ja vedyn seoksessa 510 °C:ssa sekä ammoniakkaasussa 900 °C:ssa. Yhden levityksen jälkeen kalvot olivat 40 – 50 nm paksuisia. XRD-mittausten perusteella kalvojen orientaatio oli TiN(100)||STO(100) ja TiN[111]||STO[111]. RBS- ja XPS-mittausten perusteella kalvoissa oli happi- ja hiiliepäpuhtauksia, mutta niiden tarkkoja määriä ei saatu määritettyä. Kalvot olivat tasaisia SEM- ja AFM-mittausten perusteella. Niiden resistiivisyys kasvoi lämpötilan funktiona ja oli huoneenlämmössä 19 μΩcm.¹⁴⁰

6.2 Vanadiininitridi

Vanadiininitridillä (VN) on kuutiollinen NaCl-rakenne, jonka hilavakio poikkeaa STO:n hilavakiosta +5,8 % ja joka johtaa sähköä.¹⁴¹ Liu et al.¹⁴¹ kasvattivat epitaksiaalisia vanadiininitridikalvoja (100)STO:lle laser-MBE:llä. Vanadiinimetallikohtiota säteilytettiin laserilla kammiossa, jossa oli puhdasta typpeä 0,5 Pa paineessa. Typpi aktivoitiin plasmapurkauksella ja ohjattiin substraatille, jonka lämpötila oli 400 °C. Kalvot olivat noin 80 nm paksuisia ja niiden kasvunopeus oli 3,3 Å/min. XRD-mittausten perusteella kalvot koostuivat vain yhdestä faasista, jonka orientaatio oli VN(100)||STO(100) ja VN[001]||STO[001]. AFM-mittausten perusteella kalvot olivat tasaisia ja niiden paksuus vaihteli vain yhden VN-alkeiskopin

verran. VN/STO-rajapinta oli TEM-kuvien perusteella selkeä (Kuva 52). Kalvojen resistiivisyys kasvoi lämpötilan noustessa ja oli $123 \mu\Omega\text{cm}$ huoneenlämmössä.¹⁴¹



Kuva 52: a) matalan resoluution TEM-kuva VN-kalvosta STO:lla sekä b) korkean resoluution TEM- ja SAD-kuvat VN/STO-rajapinnasta.¹⁴¹ Reproduced with permission from X. Liu, H. Lu, M. He, K. Jin, G. Yang, H. Ni and K. Zhao, Mater. Lett, **123**, 38-40. Copyright 2014 Elsevier.

6.3 Mangaaninitridi

Mangaaninitridi (Mn_4N) on ferromagneettinen ja johtava kuutiollinen yhdiste, jonka hilavakio poikkeaa STO:n hilavakiosta $-1,0 \%$.¹⁴² Vetojännitys *in plane* -suunnassa aiheuttaa mangaaninitridiin ja useisiin muihin nitridiohutkalvoihin magneettista anisotropiaa, jota voidaan hyödyntää spintroniikassa¹⁴². Yasutomi et al.¹⁴² kasvattivat epitaksiaalisia Mn_4N -ohutkalvoja (001)STO:lle ja (001)MgO:lle MBE:llä. 12 ja 28 nm paksuiset kalvot kasvatettiin kiinteästä mangaanikohtiosta ja rf- N_2 -plasmasta 450°C :ssa. Lopuksi kalvojen päälle kasvatettiin kultakerros estämään hapettumista. RHEED- ja XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia ja niiden

orientaatio oli $\text{Mn}_4\text{N}(100)\|\text{STO}/\text{MgO}(100)$ ja $\text{Mn}_4\text{N}[100]\|\text{STO}/\text{MgO}[100]$. Kalvojen c-hilavakion suhde a-hilavakioon oli 0,990 12 nm paksuisissa kalvoissa ja 0,989 28 nm paksuisissa kalvoissa eli kalvoissa esiintyi vetojännitystä. c/a-suhde oli lähes sama kalvojen paksuudesta ja substraatista riippumatta, joten jännityksen arvioitiin johtuvan hilavakioiden eron sijaan esimerkiksi eri lämpölaajenemiskertoimista. Kaikissa kalvoissa esiintyi myös vetojännityksestä johtuvaa magneettista anisotropiaa.¹⁴²

6.4 Rautanitridi

Yksi rautanitridin faaseista, Fe_3N , on ferromagneettinen ja johtava yhdiste, jonka mahdollisia käyttökohteita ovat esimerkiksi magneettinen tallennusmedia ja spintroniikka.¹⁴³ Qi et al.¹⁴³ kasvattivat heksagonaalisia $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ -ohutkalvoja (001)STO:lle laser-MBE:llä. Noin 160 nm paksuiset kalvot kasvatettiin säteilyttämällä rautakohtiota 0,5 Pa typen paineessa. Typpi aktivoitiin plasmalla ja johdettiin kalvoille. Substraattien lämpötila oli 350 °C ja kasvunopeus 6,7 Å/min. XRD- ja RHEED-mittausten perusteella kalvot olivat tasaisia ja koostuivat yhdestä faasista, jonka orientaatio oli $\text{Fe}_3\text{N}(111)\|\text{STO}(100)$. (111)-piikin FWHM oli 0,24°, minkä perusteella kalvot olivat hyvin kiteytyneitä. FESEM-kuvien perusteella kalvon ja substraatin raja oli selkeä ja AFM-kuvien perusteella kalvojen keskimääräinen karkeus oli 0,25 nm. XPS-mittausten perusteella kalvojen pinnalla oli hiili- ja happiepäpuhtauksia.¹⁴³

$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ on toinen ferromagneettinen rautanitridi, jolla on kuutiollinen rakenne. Tässä rakenteessa rauta-atomit sijaitsevat fcc-paikoilla ja typpiatomit alkeiskopin keskellä.¹⁴⁴ Nitridin hilavakio on 3,795 Å eli se poikkeaa STO:n hilavakiosta -2,8 %¹⁴⁴. Nikolaev et al.¹⁴⁴ kasvattivat epitaksiaalisia $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ -ohutkalvoja (001)STO:lle sputteroimalla. Noin 60 nm paksuiset kalvot kasvatettiin reaktiivisella triodisputteroinnilla UHV:ssa. Substraattien lämpötila oli 350 – 450 °C ja argonin sekä typen paineet kammiossa 2 ja 1 mTorr. Kasvunopeus oli noin 1 Å/s. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisesti (001)-orientoituneita ja niiden c-hilavakio oli hieman bulkkiarvoa suurempi, 3,81 Å. (002)-piikin FWHM oli vain 0,38°, minkä perusteella kalvot olivat korkealaatuisia. XRR-mittausten perusteella kalvojen pinnalle muodostui 2,9 nm paksuinen kerros ferrihydraattifaasia, $\text{Fe}_5(\text{OH})_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Kanavoimis-RBS-mittausten perusteella kalvon ja substraatin rajalla oli myös epäjärjestystä, joka olisi mahdollista estää substraattien esikäsittelyllä tai puskurikerroksella. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli 93 $\mu\Omega\text{cm}$.¹⁴⁴

Lee et al.¹⁴⁵ kasvattivat epitaksiaalisia γ' -Fe₄N-ohutkalvoja MBE:llä (001)STO:lle. Substraatit etsattiin fluorihapolla ja kuumennettiin 900 °C:ssa hapessa. Rautaa höyrystettiin kiinteästä kohtiosta, jonka lämpötila oli 1220 °C ja typpiradikaaleja tuotettiin elektronisyklotroniresonanssiplasmalla. Substraattien lämpötila oli 450 °C. RHEED- ja XRD-mittausten perusteella kalvot olivat tasaisia ja epitaksiaalisia ja niiden orientaatio oli γ' -Fe₄N(100)||STO(100).¹⁴⁵

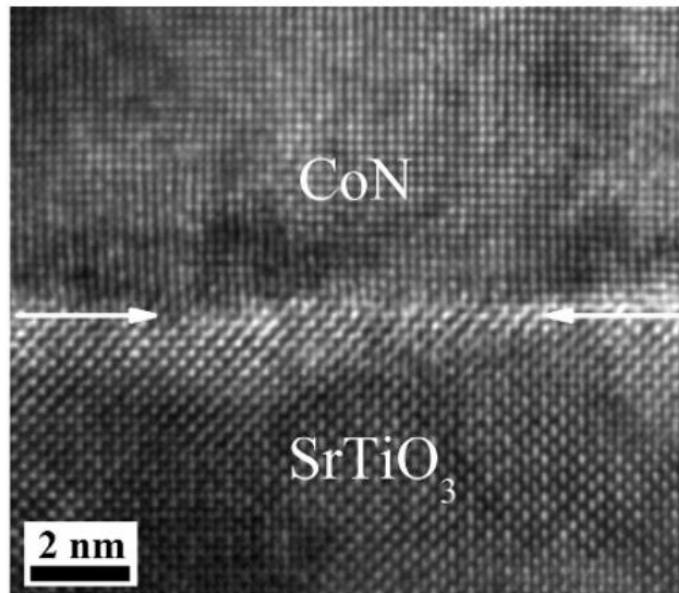
Ito et al.¹⁴⁶ kasvattivat epitaksiaalisia Fe₄N-ohutkalvoja (001)STO:lle MBE:llä. Typpiradikaaleja tuotettiin rf-plasmalla ja rautaa höyrystettiin Knudsen-kennosta. Substraattien lämpötila oli 450 °C ja kasvunopeus 0,5 nm/min. Kalvot olivat noin 55 nm paksuisia ja RHEED- ja XRD-mittausten perusteella epitaksiaalisia, (100)-orientoituneita ja relaxoituneita. Niiden resistiivisyys huoneenlämmössä oli 105 $\mu\Omega\text{cm}$.¹⁴⁶

6.5 Kobolttinitridi

Kobolttinitridi Co₄N on Fe₄N:n tavoin johtava ja ferromagneettinen nitridi, jossa kobolttiatomit sijaitsevat hilan fcc-paikoilla ja typpiatomit bcc-paikoilla.¹⁴⁷ Yksi sen mahdollisista sovelluskohteista on spintroniikka.¹⁴⁷ Co₄N:n hilavakio on 3,74 Å eli se poikkeaa STO:n hilavakiosta -4,2 %.¹⁴⁷ Ito et al.¹⁴⁷ kasvattivat epitaksiaalisia Co₄N-ohutkalvoja (001)STO:lle MBE:llä Fe₄N- ja Co₃FeN-kalvojen tavoin. Substraatit etsattiin NH₄F:HF-liuoksessa. 9 – 14 nm paksuiset kalvot kasvatettiin höyrystetystä kobaltista ja plasmalla tuotetuista typpiradikaaleista substraateille, joiden lämpötila oli 350 – 450 °C. RHEED- ja XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia ja niissä oli venytysjännitystä *in plane* -suunnassa. AFM-mittausten perusteella kalvojen keskimääräinen karkeus oli 0,3 nm, kun substraatin lämpötila oli 350 °C, ja 0,9 nm, kun substraatin lämpötila oli 450 °C.¹⁴⁷

Kobolttimononitridillä (CoN) on ruokasuola- ja sinkkivälkerakenteet.¹⁴⁸ Ruokasuolarakenteisen CoN:n hilavakio on 4,72 Å eli se poikkeaa STO:n hilavakiosta 9,3 %.¹⁴⁸ Liu et al.¹⁴⁸ kasvattivat epitaksiaalisia kobolttimononitridiohutkalvoja (001)STO:lle laser-MBE:llä kuten vanadiininitridiä¹⁴¹. Kobolttia höyrystettiin laserilla substraateille, joiden lämpötila oli 370 °C. Typen paine oli 0,5 Pa ja se aktivoitiin plasmalla. Kalvojen kasvunopeus oli 0,33 Å/min. Noin 80 nm paksuiset kalvot olivat RHEED-, HRTEM- ja XRD-mittausten perusteella tasaisia ja epitaksiaalisia ja niiden

orientaatio oli $\text{CoN}(001)\parallel\text{STO}(001)$ ja $\text{CoN}[100]\parallel\text{STO}[100]$. Kalvon ja substraatin raja oli terävä. Suuresta hilavakioiden erosta johtuen kalvojen muutama ensimmäinen atomirivi oli vääristynyt (Kuva 53). Kalvot muuttuivat paramagneettisista antiferromagneettisiksi 37 °C:ssa, minkä perusteella ne olivat ruokasuolarakenteisia.¹⁴⁸



Kuva 53: TEM-kuva CoN-kalvon ja STO:n rajapinnasta.¹⁴⁸ Reproduced with permission from X. Liu, H. Lu, M. He, K. Jin, G. Yang, H. Ni and K. Zhao, Journal of Alloys and Compounds, **582**, 75-78. Copyright 2014 Elsevier.

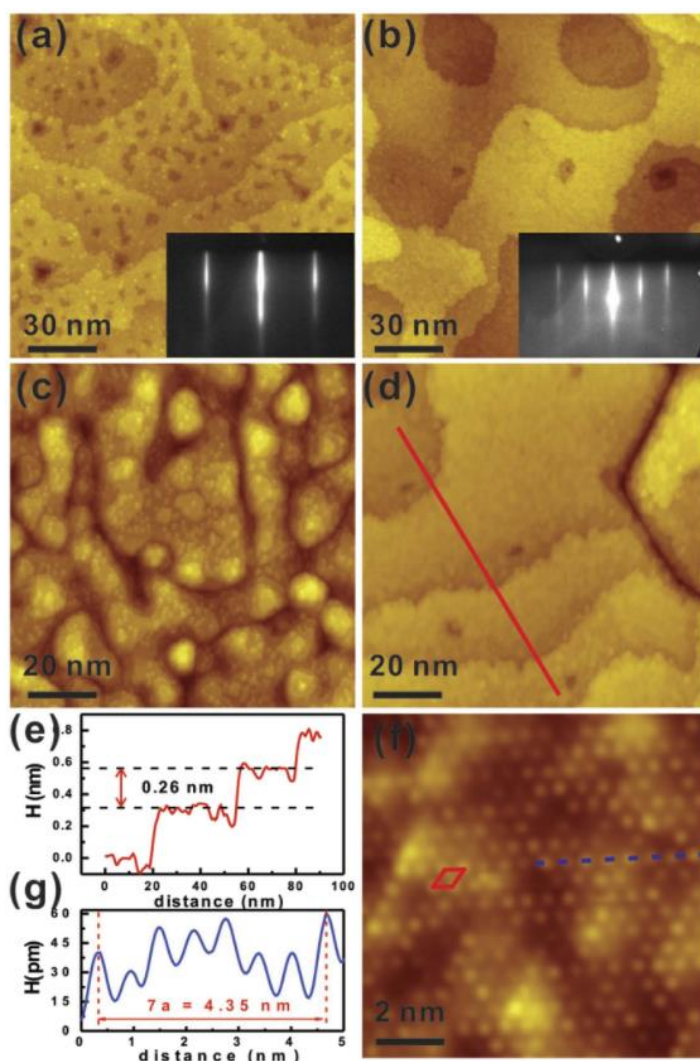
6.6 Niobiumnitridi

Niobiumnitridi (NbN) on kemiallisesti ja mekaanisesti kestävä yhdiste, joka on suprajohtava alle 14 K:ssä, mutta johtava myös huoneenlämmössä.^{149,150} Niobiumnitridikalvoja voidaan käyttää esimerkiksi yhden elektronin ilmaisimissa, kuumen elektronin bolometreissa sekä muissa kohteissa, jotka vaativat epitaksiaalisen ja erittäin ohuen kalvon tai eriste/suprajohde-heterorakenteen.^{149,150} Niobiumnitridin hilavakio poikkeaa STO:n hilavakiosta 12,6 %, mistä voi olla hyötyä esimerkiksi yhden elektronin ilmaisimissa, mutta mikä vaikeuttaa hyvälaatuisten kalvojen kasvatusta.^{149,150}

Zou et al.¹⁴⁹ kasvattivat 18 nm paksuisia, epitaksiaalisia NbN-ohutkalvoja (001)STO:lle PAD:llä. Niobium(V)hydroksidia, fluorihappoa ja polyetyleeni-imiiniä liuotettiin veteen ja suodatettua liuosta levitettiin substraateille *spin coating* -

tekniikalla. Kalvoja kuumennettiin argonin ja vedyn seoksessa 550 °C:ssa sekä ammoniakissa 900 °C:ssa. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia ja relaksotuneita ja niiden orientaatio oli NbN(001)||STO(001), NbN[111]||STO[111]. SEM-kuvien perusteella kalvot olivat tasaisia ja TEM-kuvien perusteella niiden ja substraatin välissä oli terävä rajapinta. Kalvojen resistiivisyys kasvoi lämpötilan funktiona ja oli noin 40 $\mu\Omega\text{cm}$ huoneenlämmössä.¹⁴⁹

Wang et al.¹⁵⁰ kasvattivat epitaksiaalisia noin 20 nm paksuisia NbN-ohutkalvoja niobiumseostetulle (111)STO:lle PEMBE:llä (Plasma Enhanced Molecular Beam Evaporation, plasma-avusteinen molekyylisuihku-epitaksia). Substraatit puhdistettiin kuumentamalla niitä 950 °C:ssa. Niobiumia höyrystettiin elektronisuihkulla ja typpiatomeja saatiin kalvoihin rf-plasmalla aktivoituneesta typpikaasusta. Paine kammiossa oli 5×10^{-5} Torr. RHEED-mittausten perusteella 630 °C:ssa kasvatetut kalvot koostuivat kahdesta orientaatiosta ja 730 °C:ssa kasvatetut vain yhdestä: NbN(111)||STO(111) ja NbN[10 $\bar{1}$]||STO[11 $\bar{2}$]. SEM- ja RHEED-tutkimusten perusteella 630 °C:ssa kasvatetut kalvot koostuivat erillisistä saarekkeista (Kuva 54 c) ja 730 °C:ssa kasvatetut tasaisemmasta kalvosta (Kuva 54 a). Molempien kalvojen kuumennus 800 °C:ssa teki niistä yhtenäisiä ja tasaisia (Kuva 54 b ja d). Kalvoissa esiintyi alkeiskopin korkuisia askelmia ja niiden pinta oli 2x2-rekonstruoitunut (Kuva 54 f).¹⁵⁰



Kuva 54: STM- ja RHEED-kuvia 10 nm paksuisista NbN(111)-kalvoista, jotka oli kasvatettu 730 °C:ssa ja kuumennettu UHV:ssa a) 730 °C:ssa tai b) 800 °C:ssa, tai kasvatettu 630 °C:ssa ja kuumennettu c) 730 °C:ssa tai d) 800 °C:ssa. f) tarkennettu STM-kuva 2x2-rekonstruktiosta (punainen suunnikas) kuvan b) pinnalla. e) ja g) profiilit punaisesta ja sinisestä viivasta kuvissa d) ja f).¹⁵⁰ Distributed under a Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) Licence.

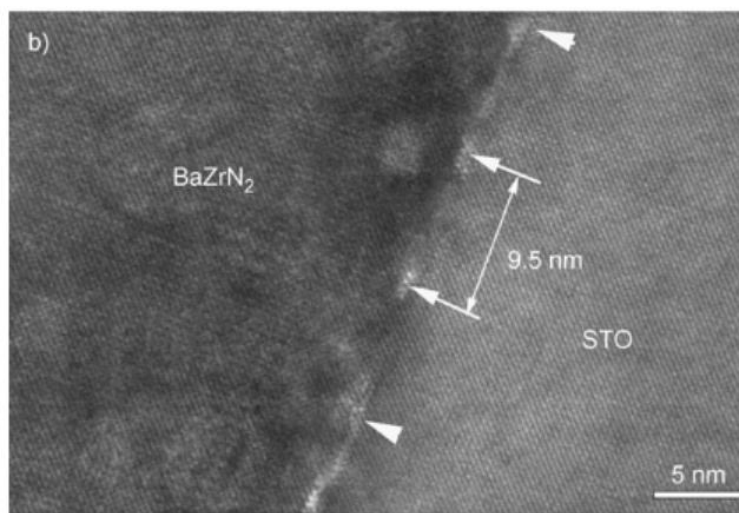
6.7 Molybdeeninitridi

Molybdeeninitridillä on useita kiderakenteita riippuen molybdeenin hapetusluvusta.¹⁵¹ Esimerkiksi γ -Mo₂N on fcc-rakenteinen suprajohtava yhdiste, missä typpiatomit ovat satunnaisissa oktaedrisissä paikoissa ja minkä hilavakio poikkeaa STO:n hilavakiosta 6,5 %.¹⁵¹ Luo et al.¹⁵¹ kasvattivat epitaksiaalisia γ -Mo₂N-ohutkalvoja (001)STO:lle PAD:llä. Ammoniummolybdeenioksidia [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] ja polyetyyleeni-imidiiniä liuotettiin EDTA:a sisältävään vesiliuokseen. Liuos suodatettiin ja levitettiin substraateille *spin coating* -tekniikalla. 35 – 45 nm paksuisia kalvoja kuumennettiin

ammoniakkikaasussa ensin 510 °C:ssa ja sitten 950 °C:ssa. XRD-mittausten perusteella kalvojen orientaatio oli (001)Mo₂N||(001)STO, [111]Mo₂N||[111]STO. Kalvot olivat ainakin osittain relaxoituneita, ja niiden hilavakio poikkesi bulkkiarvosta noin -2 %. AFM-kuvien perusteella kalvot olivat tasaisia ja niiden keskimääräinen karkeus oli 5 nm. HRTEM-kuvien perusteella raja kalvon ja substraatin välillä oli melko epätarkka ja sisälsi jännityksen aiheuttamia dislokaatioita. Kalvot olivat suprajohtavia alle 4,5 K lämpötilassa ja niiden resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin 20 μΩcm. Samalla menetelmällä saatiin kasvatettua myös epitaksiaalisia heksagonaalisia MoN-kalvoja c-leikatulle Al₂O₃:lle, mikä osoittaa heteroepitaksian vaikuttavan molybdeenin hapetuslukuun.¹⁵¹

6.8 Muut nitridit

Luo et al.¹⁵² valmistivat epitaksiaalisia ohutkalvoja ternäarisistä metallinitrideistä BaZrN₂ (BZN) ja BaHfN₂ (BHN) PAD:llä. Molemmilla nitrideillä on KCoO₂-rakenne, ja niiden lyhyemmät hilavakiot poikkeavat STO:n hilavakiosta 6,6 % (BZN) tai 5,7 % (BHN). Barium- ja zirkonium- tai hafniumnitriittejä sekä EDTA:a ja PEI:ä liuotettiin veteen. Liuokset suodatettiin ja konsentroitiin typen ja suodatuskennojen avulla. Valmiita liuoksia yhdistettiin stoikiometriset määrät ja levitettiin (001)STO-substraateille *spin coating* -menetelmällä. Kalvoja kuumennettiin 1000 °C:ssa ammoniakkivirtauksessa. RBS-mittausten perusteella kalvoissa oli luultavasti alle 10 % happi- ja hiiliepäpuhtauksia. XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia ja niiden orientaatio oli BZ/HN(001)||STO(001) ja BZ/HN[102]||STO[101]. *In plane* -orientaatiot olivat hieman bulkkiarvoja pienemmät, minkä perusteella kalvoissa oli puristusjännitystä. SEM-, AFM- ja TEM-mittausten perusteella kalvot olivat tasaisia ja niiden keskimääräinen epätasaisuus oli 2,00 nm BZN:lle ja 2,14 nm BHN:lle. Kalvojen ja substraattien välillä oli terävä raja ja kalvoissa erottui jännityksestä aiheutuvia dislokaatioita tasaisin välimatkoin (Kuva 55). BZN-kalvon resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin 100 μΩcm ja BHN-kalvon noin 60 μΩcm.¹⁵²



Kuva 55: TEM-kuva BZN-kalvon ja STO:n rajapinnasta. Nuolet osoittavat dislokaatioita.¹⁵² Reproduced with permission from H. Luo, H. Wang, Z. Bi, G. Zou, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, E. Bauer, M. E. Hawley, Y. Wang and Q. Jia, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **48**, 1490-1493. Copyright 2009 John Wiley and Sons.

Ferromagneettisen Fe_4N :n rauta-atomien korvaaminen esimerkiksi nikkelillä vaikuttaa sen hilavakioon sekä magneettisiin ominaisuuksiin, kuten Curie-lämpötilaan.¹⁵³ Takata et al.¹⁵³ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{Ni}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ -ohutkalvoja (001)STO:lle MBE:llä. Typpiradikaaleja tuotettiin rf-plasmalla ja nikkeli- ja rauta-atomeja höyrystettiin Knudsen-kennoista. Stoikiometriaa säädettiin kennojen lämpötiloilla niin, että x oli joko 0, 1, 3 tai 4. Kasvatuslämpötila oli 150 – 550 °C ja kalvojen paksuus 20 – 60 nm. XRD-mittausten perusteella kaikki kalvot olivat epitaksiaalisia ja muodostuivat vain yhdestä faasista, kun kasvatuslämpötila oli 150 – 300 °C. Kalvojen orientaatio oli $\text{Ni}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}(001)\parallel\text{STO}(001)$ ja $\text{Ni}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}[100]\parallel\text{STO}[100]$. Yli 400 °C:ssa kasvatetut Ni_3FeN -kalvot olivat tyypivajaita ja sisälsivät FeN-faasia. XRD-piikkien FWHM pieneni kasvatuslämpötilan kasvaessa, minimi Ni_3FeN -kalvoille oli 1,25° kasvatuslämpötilassa 400 °C ja NiFe_3N -kalvoille 0,28° kasvatuslämpötilassa 550 °C. Kalvojen hilan järjestäytyneisyys saavutti myös maksiminsa samoilla kasvatuslämpötiloilla. Kalvojen hilavakio pieneni x :n kasvaessa 0,380 nm:sta ($x = 0$) 0,375 nm:iin ($x = 4$).¹⁵³

Ito et al.¹⁵⁴ kasvattivat epitaksiaalisia $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ -ohutkalvoja, joissa x oli 0 – 4, (001)STO:lle MBE:llä kuten Tanaka et al.¹⁵³ Kaikki noin 10 nm paksuiset kalvot olivat XRD-mittausten perusteella epitaksiaalisia, paitsi kalvot, joissa $x = 1,1$, minkä XRD-kuvaajissa näkyi vain substraatin piikkejä. Kun x oli alle 1, hilavakiot pysyivät lähes

vakiona (*in plane* 3,9 Å ja *out of plane* 3,85 Å), ja kun x oli suurempi kuin 2,5, ne pienenivät x :n kasvaessa kohti Co_4N :n bulkkiarvoa.¹⁵⁴

Ito et al.¹⁴⁶ kasvattivat noin 25 nm paksuisia epitaksiaalisia Co_3FeN -ohutkalvoja (001)STO:lle MBE:llä kuten Fe_4N - ja Co_4N -ohutkalvoja. Raudan ja koboltin suhdetta kalvoissa säädettiin muuttamalla niiden suhdetta Knudsen-kennossa.¹⁵⁵ RHEED- ja XRD-mittausten perusteella kalvot olivat epitaksiaalisia, (100)-orientoituneita ja relaksoituneita. Kalvojen resistiivisyys huoneenlämmössä oli noin $100 \mu\Omega\text{cm}$.¹⁴⁶

Kokeellinen osa

7 Menetelmät

Tutkimuksen tarkoituksena oli tutkia eri lähtöaineiden, ALD-kasvatusparametrien, substraattien esikäsittelyn sekä kalvojen jälkikäsittelyn vaikutuksia iridium- ja platinaohutkalvojen tekstuuriin (100)STO-substraateilla. ALD-prosessissa metalliorgaaninen lähtöaine ($\text{Ir}(\text{acac})_3$, $\text{Pt}(\text{acac})_2$ tai $(\text{MeCp})\text{PtMe}_3$) reagoi kemiallisesti ohutkalvon pinnan kanssa ja hapetin (happi tai otsoni) polttaa sen orgaaniset ligandit. Kasvatusolosuhteista, kuten substraatin lämpötilasta riippuen kalvo on joko pelkkää metallia tai metallioksidia. Pinnalle adsorboituneen hapen voi poistaa lisäämällä hapetin- ja metallilähtöainepulssien väliin vetypulssin.

7.1 Substraattien esikäsittely

Ohutkalvot kasvatettiin (100)-orientoiduille, 10 mm x 10 mm x 0,5 mm -kokoisille STO-substraateille (MTI Corporation, Kalifornia, USA). Substraattien toimittaja oli hionut ne epitaksiaa varten (*epi polish* -tekniikka) ja niiden mahdolliseksi leikkausvirheeksi ilmoitettiin $\pm 0,5^\circ$.

Osa substraateista kuumennettiin ennen ohutkalvojen kasvatusta 1000°C :ssa ilmassa ja ultrasonikoitiin 10 minuuttia ionivaihdetussa vedessä. Osa substraateista, sekä kuumennetuista että kuumentamattomista, käsiteltiin reaktorissa ennen ALD-prosessia kymmenellä sekunnin mittaisella otsoni- ja vesipulssilla.

ALD-prosessien testaamiseen käytettiin borosilikaattilasisubstraatteja ja jokaisessa varsinaisessa kasvatuksessa reaktoriin lisättiin STO-substraatin lisäksi lasisubstraatti. Lasisubstraatit pestiin ennen kasvatusta vedellä ja etanolilla.

7.2 Iridium- ja iridiumoksidikalvojen atomikerroskasvatus

Kaikkien ohutkalvojen kasvatukseen käytettiin virtaustyylistä ASM Microchemistry Oy:n F-120 ALD-reaktoria noin 10 mbar paineessa. Kuljetus- ja huuhtelukaasuna toimi typpi (N_2 , AGA, puhtaus 99,999 %).

Iridiumoksidiohutkalvoja (IrO_2) kasvatettiin iridiumasetyyliasetonaatista ($\text{Ir}(\text{acac})_3$, ABCR, puhtaus 99 %) ja otsonista (O_3 , Taulukko 6, rivi 1).¹⁵⁶ Otsoni tuotettiin Wedeco Ozomatic Modular 4HC Laboratory -otsonigeneraattorilla hapestasta (O_2 , AGA, puhtaus 99,999%). Otsonin konsentraatio sekä substraattien puhdistuksissa että kasvatuspulsseissa oli noin 100 g/Nm^3 ja sen virtausnopeus säädettiin neulaventtiilillä noin 50 sccm:iin. Iridiumoksidikalvojen kasvatuslämpötila oli 185°C . $\text{Ir}(\text{acac})_3$ sublimoitiin avoimesta astiasta reaktorin sisällä 150°C :ssa. Iridiumoksidiresepti koostui 500 syklistä (0,5 s $\text{Ir}(\text{acac})_3$ / 1,0 s huuhtelu / 1,0 s O_3 / 2,0 s huuhtelu).

Iridiummetalliohutkalvoja kasvatettiin kolmella erilaisella ALD-prosessilla^{157,158} ja niiden yhdistelmillä sekä pelkistämällä valmiita iridiumoksidikalvoja (Taulukko 6). Kaikissa prosesseissa iridiumin lähtöaineena käytettiin $\text{Ir}(\text{acac})_3$:a.

Taulukko 6: Iridiumin ja iridiumoksidin ALD-prosessit sekä kalvojen käsittelyt

ALD-prosessi	Kasvatuslämpötila	Yhdiste
$\text{Ir}(\text{acac})_3 + \text{O}_3$	185°C	IrO_2
$\text{Ir}(\text{acac})_3 + \text{O}_3$	250°C	Ir
$\text{Ir}(\text{acac})_3 + \text{O}_3 + \text{H}_2$	185°C	Ir
$\text{Ir}(\text{acac})_3 + \text{O}_2$	250°C	Ir
$(\text{Ir}(\text{acac})_3 + \text{O}_3) + \text{H}_2 +$ $(\text{Ir}(\text{acac})_3 + \text{O}_3 + \text{H}_2)$	185°C	Ir
Jälkikäsittelyt		
IrO_2 -kalvo + H_2	185°C	Ir
IrO_2 -kalvon kuumennus	225°C	IrO_2
IrO_2 -kalvon kuumennus	500°C	Ir
Ir-kalvo + $\text{O}_3 + \text{H}_2$	185°C	Ir
Ir-kalvon kuumennus tyypessä	750°C	Ir

$\text{Ir}(\text{acac})_3$ - O_3 -prosessi kasvatuslämpötilassa 250°C (Taulukko 6, rivi 2) koostui 500 syklistä (0,5 s $\text{Ir}(\text{acac})_3$ / 1,0 s huuhtelu / 1,0 s O_3 / 2,0 s huuhtelu). Kasvatuslämpötilassa 185°C jokaisen otsonipulssin jälkeen lisättiin vetypulssi¹⁵⁷ (Taulukko 6, rivi 3). Vedyn (H_2 , AGA, puhtaus 99,999 %) virtaus säädettiin neulaventtiilillä ja massavirtamittarilla noin 20 sccm:iin. $\text{Ir}(\text{acac})_3$ - O_3 - H_2 -prosessi

koostui 200, 500 tai 1000 syklistä (0,5 s Ir(acac)₃ / 1,0 s huuhtelu / 1,0 s O₃ / 2,0 s huuhtelu / 1,0 s H₂ / 1,0 s huuhtelu). Myös 2,0 s mittaisia Ir(acac)₃-pulsseja kokeiltiin.

Ir(acac)₃-O₂-prosessissa¹⁵⁸ kasvatuslämpötila oli 250 °C eikä vetypulsseja lisätty (Taulukko 6, rivi 4). Hapen virtaus säädettiin neulaventtiilillä 20 sccm:iin. Kasvatusprosessi koostui 200, 500 tai 1000 syklistä (2,0 s Ir(acac)₃ / 1,0 s huuhtelu / 2,0 s O₂ / 1,0 s huuhtelu). Myös 1,0 s mittaisia Ir(acac)₃-pulsseja kokeiltiin.

Iridiumoksidikalvojen pelkistystä 500 vetypulssilla (Taulukko 6, rivi 7) tai kuumentamalla niitä 225 tai 500 °C:ssa (Taulukko 6, rivit 8 ja 9) ALD-reaktorissa kokeiltiin. Lisäksi valmistettiin näyte, johon kasvatettiin ensin noin 4 nm paksuinen iridiumoksidikalvo, pelkistettiin se 100 vetypulssilla ja lopuksi kasvatettiin noin 8 nm iridiumia Ir(acac)₃-O₃-H₂-prosessilla (Taulukko 6, rivi 5).

Lasille kasvatettua noin 10 nm paksuista iridiumkalvoa käsiteltiin ALD-reaktorissa 1 s:n O₃- ja H₂-pulsseilla (Taulukko 6, rivi 10). Lisäksi kuumennuksen vaikutusta valmiiden iridiumkalvojen tekstuuriin tutkittiin kuumentamalla noin 30 nm paksuista iridiumkalvoa 30 minuuttia 750 °C:ssa työssä (Taulukko 6, rivi 11).

7.3 Platina- ja platinaoksidikalvojen atomikerrosvasvatus

Platinaoksidiohutkalvoja kasvatettiin platina-asetyyliasetonaatista (Pt(acac)₂, ABCR, puhtaus 98 %) ja otsonista¹⁵⁹ kasvatuslämpötilassa 130 °C (Taulukko 7, rivi 1). Pt(acac)₂ sublimoitiin avoimesta astiasta reaktorin sisällä 115 °C:ssa. Kasvatusohjelma koostui 400 syklistä (4,0 s Pt(acac)₂ / 1,0 s huuhtelu / 3,0 s O₃ / 1,0 s huuhtelu).

Taulukko 7: Platinan ja platinaoksidin ALD-prosessit sekä kalvojen käsittelyt

ALD-prosessi	Kasvatuslämpötila	Yhdiste
Pt(acac) ₂ + O ₃	130 °C	PtO ₂
Pt(acac) ₂ + O ₃ + H ₂	130 °C	Pt
(MeCp)PtMe ₃ + O ₂	250 °C	Pt
(MeCp)PtMe ₃ + O ₃	250 °C	Pt
[(MeCp)PtMe ₃ + O ₃] + [(MeCp)PtMe ₃ + O ₂]	250 °C	Pt

ALD-prosessi	Kasvatustemperatura	Yhdiste
Jälkikäsittely		
PtO ₂ -kalvon kuumennus työssä	500 °C	PtO ₂
PtO ₂ -kalvon kuumennus ilmassa	500 °C	PtO ₂
Pt-kalvon kuumennus vedyn ja typen seoksessa	400 °C	Pt

Metallisia platinaohutkalvoja kasvatettiin eri lähtöaineilla, eri hapettimilla ja eri lämpötiloissa (Taulukko 7). Platina-asetyyliasetonaattia, otsonia ja vetyä käytettäessä kasvatustemperatura oli 130 °C (Taulukko 7, rivi 2). Ohjelma koostui 400 syklistä (4,0 s Pt(acac)₂ / 1,0 s huuhtelu / 3,0 s O₃ / 1,0 s huuhtelu / 1,0 s H₂ / 1,0 s huuhtelu).

Toisena platinan lähtöaineena käytettiin metyyliisiklopentadienyli-trimetyyliplatinaa [(MeCp)PtMe₃, Strem Chemicals, puhtaus 99 %]. Hapettimena käytettiin happea¹⁶⁰ tai otsonia¹⁶¹ (Taulukko 7, rivit 3 ja 4). Kasvatustemperatura oli 250 °C ja metallilähtöaine sublimoitiin avoimesta astiasta reaktorin sisällä noin 25 °C:ssa. Happea käytettäessä ohjelma koostui 200 tai 500 syklistä (0,5 s (MeCp)PtMe₃ / 1,0 s huuhtelu / 2,0 s O₂ / 1,0 s huuhtelu), otsonia käytettäessä 100 tai 200 syklistä (0,5 s (MeCp)PtMe₃ / 1,0 s huuhtelu / 1,0 s O₃ / 2,0 s huuhtelu). Lisäksi valmistettiin kalvo, jossa käytettiin ensin 10 syklin ajan otsonia ja 490 syklin ajan happea (Taulukko 7, rivi 5).

Platinaoksidikalvojen pelkistämistä kokeiltiin kuumentamalla niitä 2 tai 60 minuuttia työssä tai ilmassa 500 °C:ssa (Taulukko 7, rivit 7 ja 8). Kuumennuksen vaikutusta platinakalvojen tekstuuriin tutkittiin kuumentamalla niitä putkiuunissa 30 minuuttia 400 °C:ssa vedyn ja typen seoksessa (Taulukko 7, rivi 9).

7.4 Karakterisointi

Ohutkalvojen faasikoostumusta ja tekstuuria analysoitiin GIXRD:llä, θ -2 θ -XRD:llä, (PANalytical X'pert Pro MPD, yhdensuuntainen CuK α -säde) sekä *in plane* -XRD:llä (Rikagu SmartLab, CuK α -säde). Diffraktogrammeja tulkittiin PANalytical Highscore Pro -ohjelmalla.

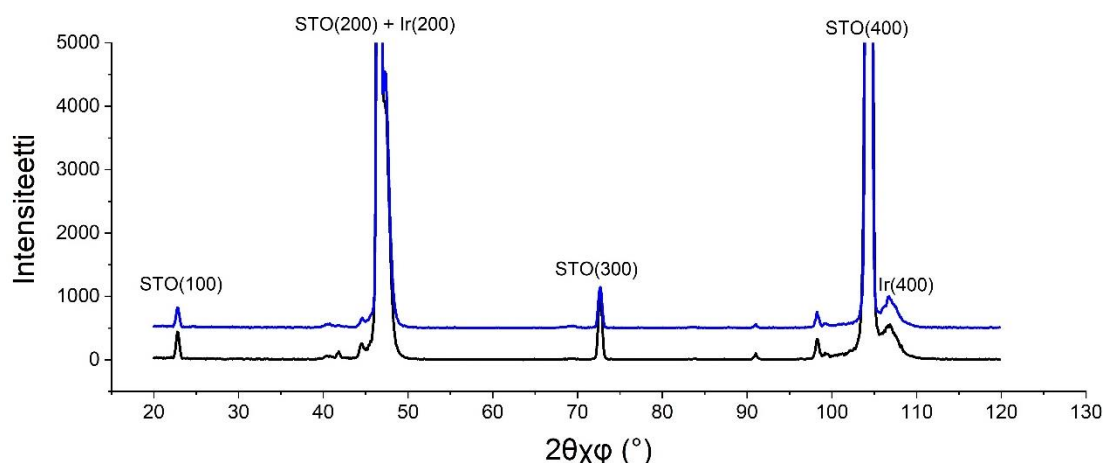
Kalvojen morfologiaa tutkittiin FESEM:illä (Hitachi S-4800). *In plane* -XRD-mittausten perusteella eniten (100)-orientoituneiden kalvojen poikkileikkauksia tutkittiin myös TEM:illä (Tecnai F20 200kV). Poikkileikkausnäytteet valmistettiin fokusoidulla ionisuihkulla.

8 Tulokset

8.1 Ohutkalvojen koostumus

Kasvunopeuksien piille kasvatettaessa arvioitiin aiempien tutkimusten perusteella olevan noin 0,3 Å/sykli Ir(acac)₃-O₂-prosessilla 250 °C:ssa,¹⁵⁸ 0,2 Å/sykli Ir(acac)₃-O₃-H₂-prosessilla 185 °C:ssa¹⁵⁷ ja Pt(acac)₂-O₃-H₂-prosessilla 130 °C:ssa¹⁵⁹ sekä 0,5 Å/sykli (MeCp)PtMe₃-O₂-prosessilla 250 °C:ssa.¹⁶⁰ Näiden kasvunopeuksien sekä TEM-kuvan (Kuva 61) perusteella 500 Ir(acac)₃-O₃-H₂-syklillä kasvatetut iridiumkalvot olivat noin 10 nm paksuisia ja 500 Ir(acac)₃-O₂-syklillä kasvatetut kalvot noin 15 nm paksuisia. 400 Pt(acac)₂-O₃-H₂-syklillä kasvatettujen platinakalvojen arvioitiin olevan 12 nm paksuisia ja 500 (MeCp)PtMe₃-O₂-syklillä kasvatettujen noin 25 nm paksuisia.

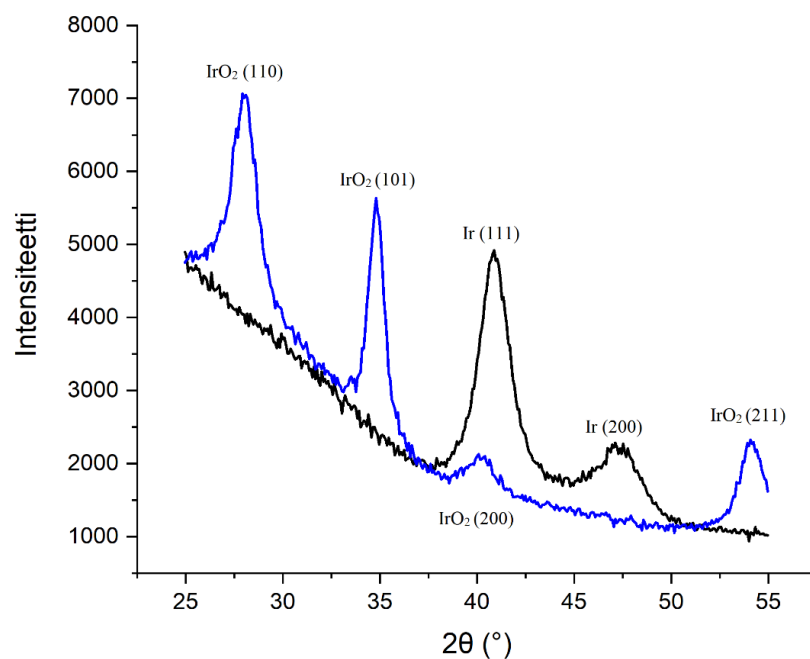
Iridiumkalvojen FESEM-kuvista ei erottunut rakenteita, minkä perusteella kalvot olivat tasaisia. STO-substraattien kuumennuksella 1000 °C:ssa ennen kalvojen kasvatusta ei todettu olevan suurta vaikutusta kalvoihin, koska kuumennetuille ja kuumentamattomille STO-substraateille kasvatettujen kalvojen XRD-kuvaajat eivät poikenneet toisistaan (Kuva 56). Substraatin esikäsittelyn vaikutusta sekä Ir(acac)₃-O₂-, Ir(acac)₃-O₃-H₂- että (MeCp)PtMe₃-O₂-prosesseihin tutkittiin.



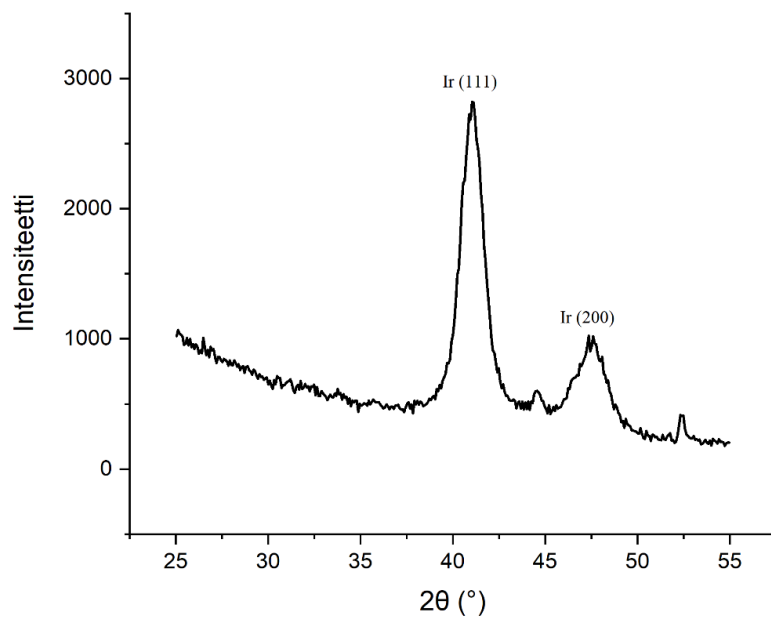
Kuva 56: In plane –röntgendiffraktogrammit $\text{Ir}(\text{acac})_3\text{-O}_3\text{-H}_2$ -prosessilla 185 °C:ssa kasvatetuista iridiumkalvoista, musta kuvaaja: käsittelemätön STO-substraatti, sininen kuvaaja: STO-substraatti kuumennettu 1000 °C:ssa.

$\text{Ir}(\text{acac})_3\text{-O}_3$ -prosessi 185 °C:ssa tuotti GIXRD-mittausten perusteella pelkästä iridiumoksidista muodostuvan kalvon (Kuva 57, sininen kuvaaja). Muilla iridiumin ALD-prosesseilla kasvatetut kalvot olivat metallista iridiumia.

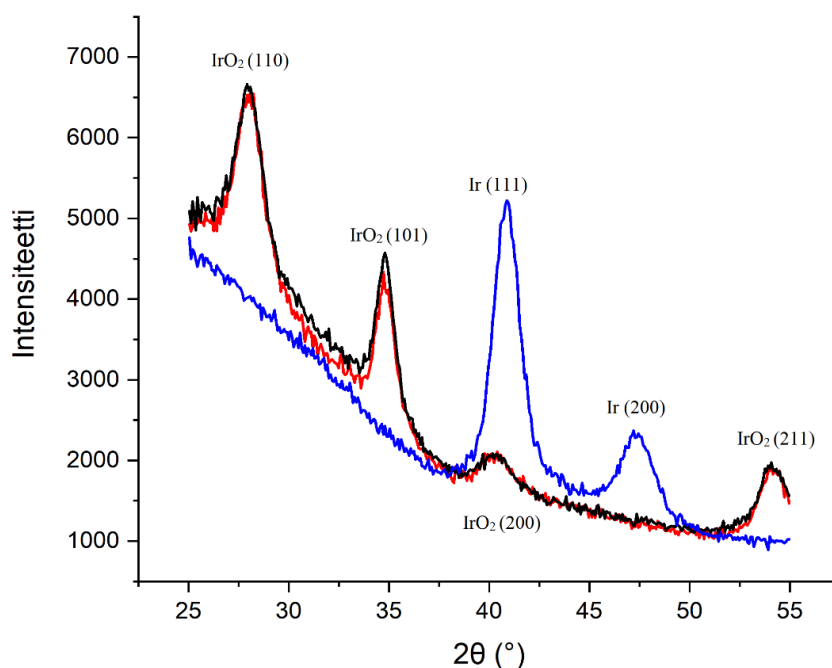
GIXRD-mittausten perusteella iridiumoksidikalvojen pelkistys 500 H_2 -pulssilla ALD-reaktorissa 185 °C:ssa pelkisti kalvon kokonaan iridiumiksi (Kuva 57, musta kuvaaja). Myös prosessi, jossa kasvatettiin ensin ohut IrO_2 -kalvo, pelkistettiin se 100 H_2 -pulssilla ja jatkettiin kasvatusta $\text{Ir}(\text{acac})_3\text{-O}_3\text{-H}_2$ -prosessilla, tuotti GIXRD-mittausten perusteella pelkästä iridiumista koostuvan kalvon (Kuva 58). Myös kuumennus 500 °C:ssa pelkisti iridiumoksidikalvon metalliseksi, mutta kuumennus 225 °C:ssa ei pelkistänyt kalvoa (Kuva 59). Iridiummetallikalvon käsittely 500 O_3 - ja H_2 -pulssilla 185 °C:ssa ei vaikuttanut GIXRD-mittausten perusteella kalvon koostumukseen.



Kuva 57: GIXRD-kuvaajat noin 20 nm paksuisesta lasille kasvatetusta iridiumoksidikalvosta (sininen) sekä samasta kalvosta 500 vetypulssin jälkeen (musta). Sekä kasvatus että pelkistys tehtiin 185 °C:ssa.



Kuva 58: GIXRD-kuvaaja noin 10 nm paksuisesta iridiumkalvosta, joka tehtiin kasvattamalla ensin ohut iridiumoksidikalvo, pelkistämällä se 100 vetypulssilla ja kasvattamalla iridiumia Ir(acac)₃-O₃-H₂-prosessilla.

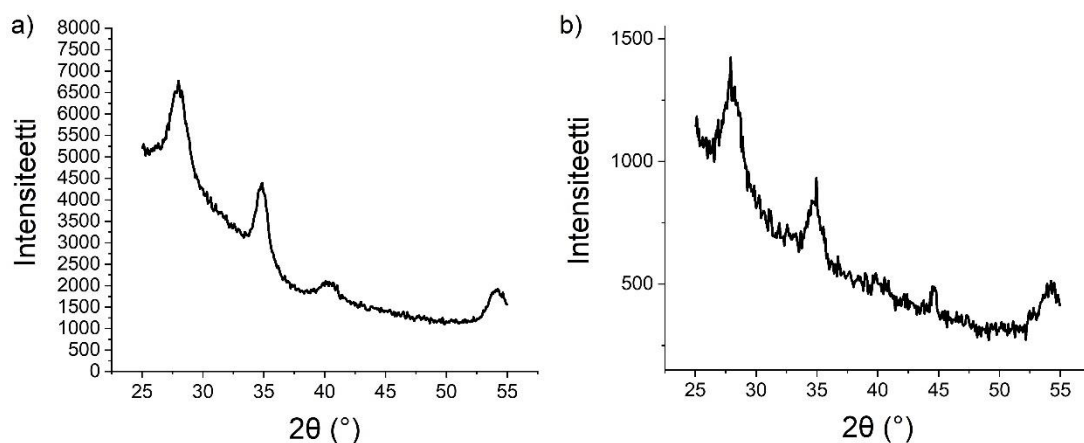


Kuva 59: GIXRD-kuvaajat noin 20 nm paksuisesta iridiumoksidikalvosta lasilla (musta), 225 °C:ssa kuumennetusta kalvosta (punainen) sekä 500 °C:ssa kuumennetusta kalvosta (sininen).

Pt(acac)₂-O₃-prosessi 130 °C:ssa tuotti GIXRD:n perusteella amorfisia kalvoja, minkä perusteella ne olivat luultavasti platinaoksidia. Muut platinan ALD-prosessit tuottivat GIXRD-mittausten perusteella metallisia platinakalvoja. Iridiumoksidikalvoista poiketen platinaoksidikalvojen kuumennus 500 °C:ssa työssä tai ilmassa ei pelkistänyt niitä metalliseksi platinaksi.

8.2 Iridiumkalvojen tekstuuri

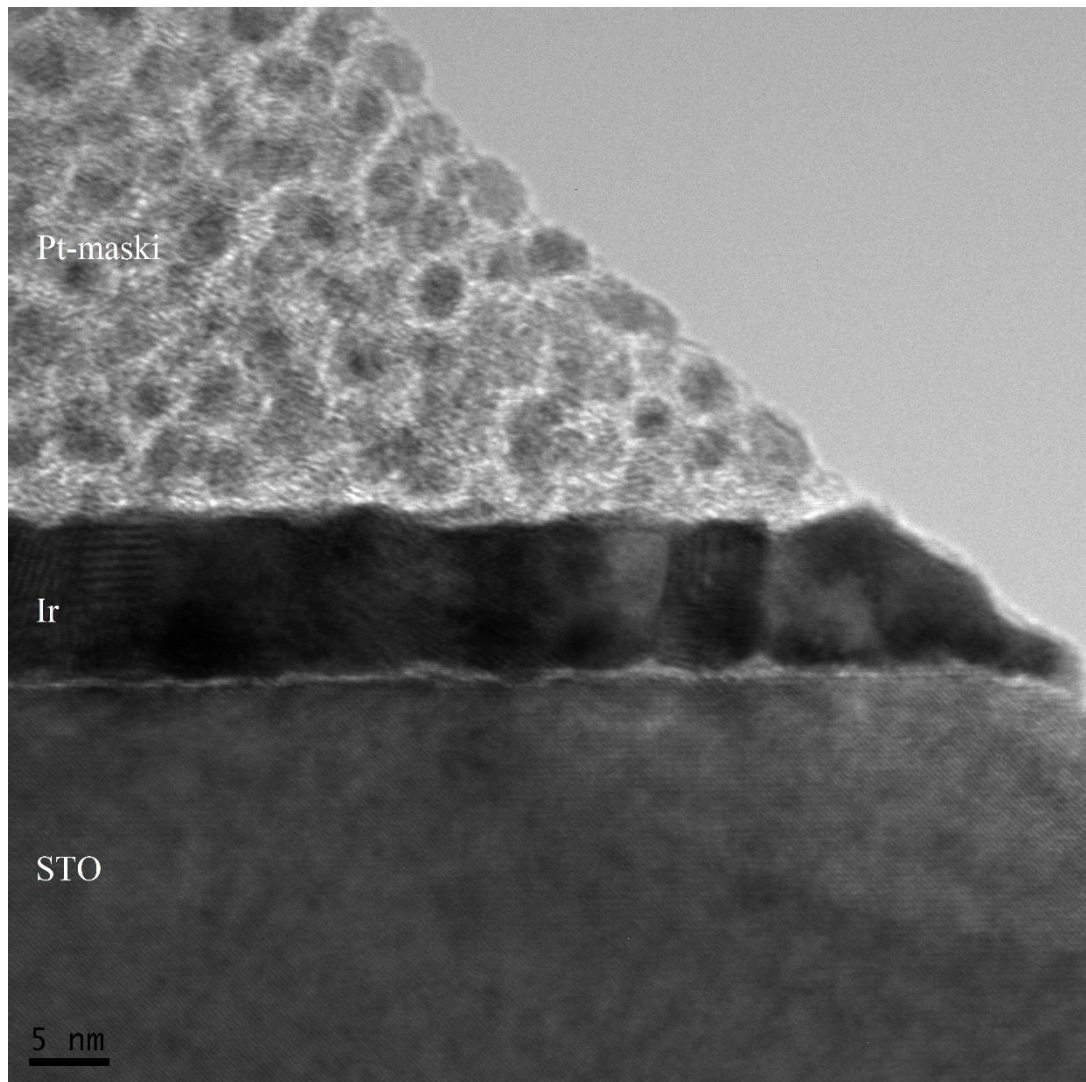
Iridiumoksidi kasvoi GIXRD-mittausten perusteella sekä lasille että STO:lle satunnaisesti orientoituneina kiteinä. STO-substraatit eivät vaikuttaneet kalvojen tekstuuriin; IrO₂-piikkien suhteelliset pinta-alat olivat samanlaiset, vaikka kokonaisintensiteetti oli lasisubstraateilla suurempi näytteiden suuremman koon takia (Kuva 60).



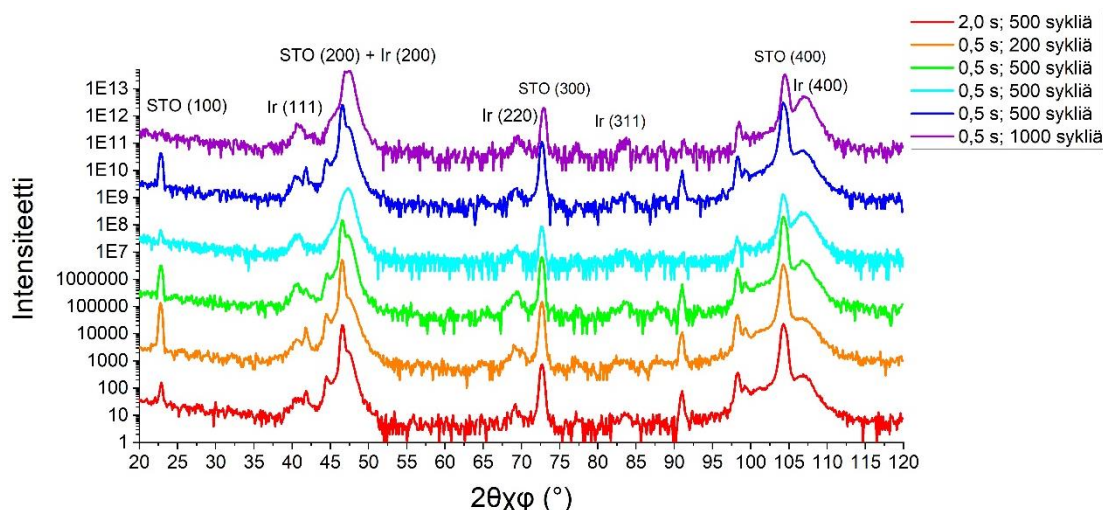
Kuva 60: Röntgendiffraktogrammit 185 °C:ssa kasvatetuista iridiumoksidikalvoista a) lasilla ja b) STO:lla. Kapea piikki 44,8° kohdalla johtuu STO-substraatista.

Iridiummetallikalvojen θ - 2θ - ja in plane -XRD-mittauksissa substraatin (200)- ja (400)-piikit näkyivät vahvasti lähes kaikissa näytteissä, mikä oli odotettavissa. Muutamassa näytteessä osaa piikeistä ei kuitenkaan näkynyt tai ne näkyivät vain heikosti, mahdollisesti substraattien leikkausvirheen takia. Myös iridiumin (111)- ja (200)-piikit näkyivät lähes kaikissa mittauksissa. (200)-piikin suhde (111)-piikkiin oli kuitenkin huomattavasti suurempi kuin jauhemaisen iridiumin diffraktogrammissa, minkä perusteella kaikki iridiumkalvot olivat ainakin jonkun verran (100)-orientoituneita. Noin 10 nm paksuisesta $\text{Ir}(\text{acac})_3\text{-O}_3\text{-H}_2$ -prosessilla kasvatetusta kalvosta otetussa TEM-kuvassa (Kuva 61) eri suuntaan orientoituneet kiteet erottuvat

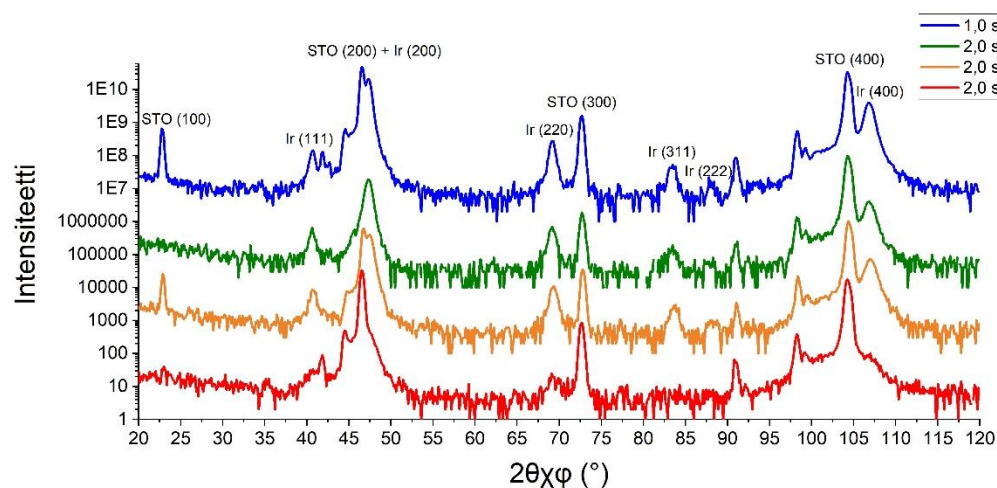
selkeästi. Eri kasvatusprosesseilla ei ollut selkeää vaikutusta piikkien pinta-alojen suhteisiin in plane -mittauksissa (Kuvat 62 ja 63).



Kuva 61: TEM-kuva noin 10 nm paksuisesta 500 syklillä $\text{Ir}(\text{acac})_3\text{-O}_3\text{-H}_2$ -prosessilla $185\text{ }^\circ\text{C}$:ssa STO:lle kasvatetusta iridiumohutkalvosta.



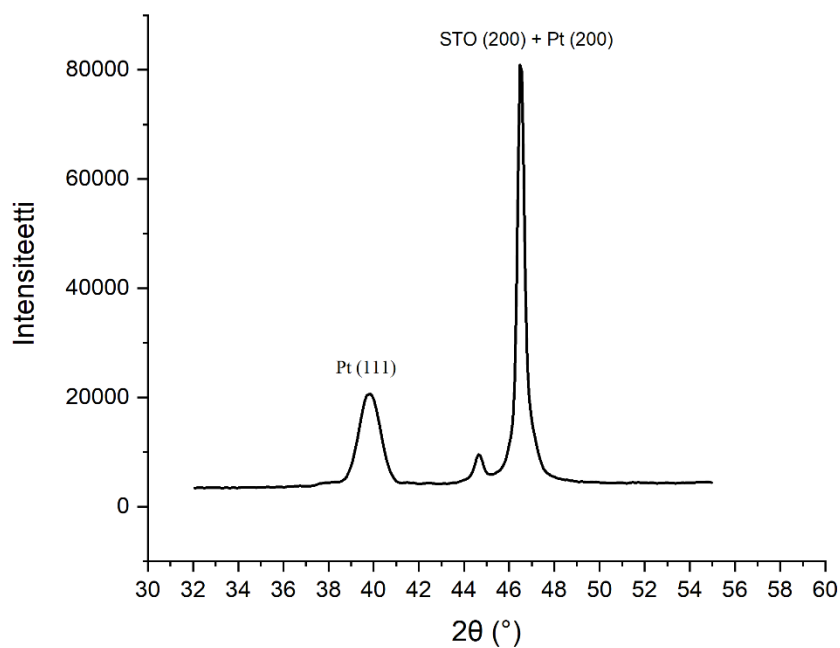
Kuva 62: Eri paksuisten $\text{Ir}(\text{acac})_3\text{-O}_3\text{-H}_2$ -prosessilla $185\text{ }^\circ\text{C}$:ssa kasvatettujen iridiumkalvojen in plane -diffraktogrammit. $\text{Ir}(\text{acac})_3$ -pulssin pituus oli joko 2,0 s (punainen kuvaaja) tai 0,5 s (muut kuvaajat).



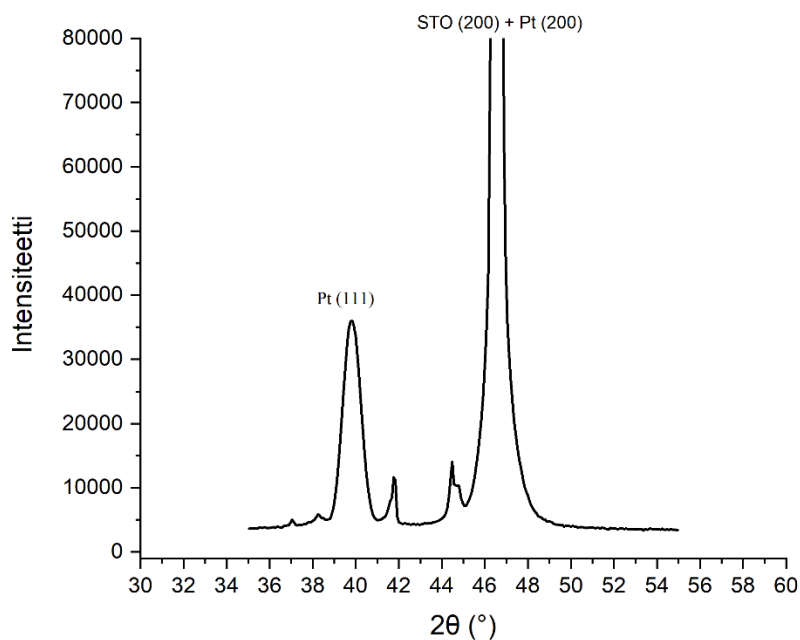
Kuva 63: Eri paksuisten $\text{Ir}(\text{acac})_3\text{-O}_2$ -prosessilla $250\text{ }^\circ\text{C}$:ssa kasvatettujen iridiumkalvojen in plane -diffraktogrammit. $\text{Ir}(\text{acac})_3$ -pulssin pituus oli joko 1,0 s (sininen kuvaaja) tai 2,0 s (muut kuvaajat).

8.3 Platinakalvojen tekstuuri

XRD-mittausten perusteella platinakalvot eivät olleet epitaksiaalisia, sillä platinan (111)-piikin intensiteetti oli suuri kaikilla mitatuilla kalvoilla (Kuva 64 ja Kuva 65). Platinan (200)-piikkiä (d -arvo $1,962\text{ \AA}$) oli mahdotonta erottaa STO:n (200)-piikistä (d -arvo $1,953\text{ \AA}$) kaikissa θ - 2θ -XRD-mittauksissa.



Kuva 64: θ - 2θ -röntgendiffraktogrammi noin 12 nm paksuisesta 130 °C:ssa $\text{Pt}(\text{acac})_2$ - O_3 - H_2 -prosessilla kasvatetusta platinakalvosta. Merkitsemätön piikki 44,5°:ssa on STO:n (200)-piikistä johtuva artefakti.

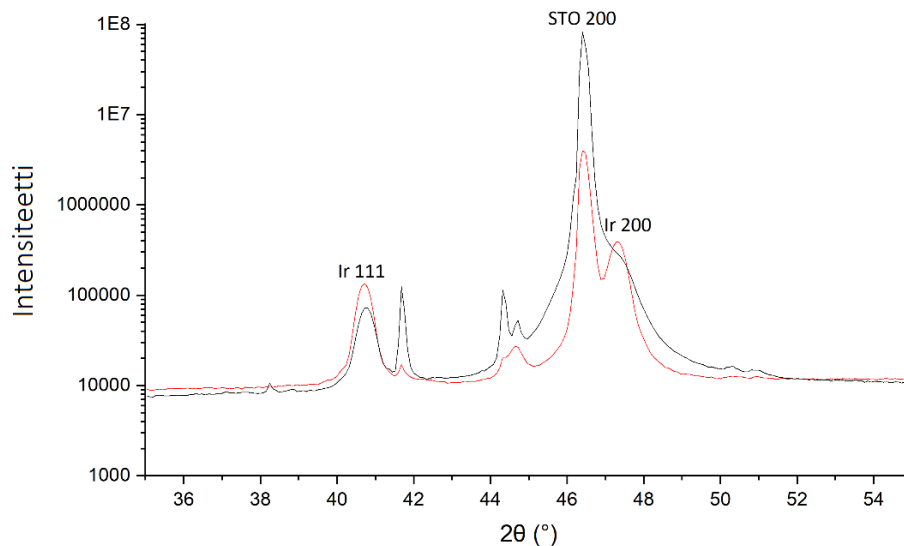


Kuva 65: θ - 2θ -röntgendiffraktogrammi noin 10 nm paksuisesta 250 °C:ssa $(\text{MeCp})\text{PtMe}_3$ - O_2 -prosessilla kasvatetusta platinakalvosta. Merkitsemättömät piikit 41,5° ja 44,5°:ssa ovat STO:n (200)-piikistä johtuvia artefakteja.

Pyeon et al.⁴⁹ kasvattivat vahvasti (100)-orientoituneita platinaohutkalvoja STO:lle 350 °C:ssa ja pidemmällä hapetin- ja platinalähtöainepulsseilla (happi/otsoni 3,0 s pulssi, (MeCp)PtMe₃:aa injektointiin reaktoriin 15 s ajan 150 mL sylinteristä ilman kantajakaasua ja pumppulinja suljettiin pulssin ajaksi). Substraatit olivat myös etsattu TiO₂-päätteisiksi. Platinakalvojen tekstuuria voisi mahdollisesti parantaa käyttämällä korkeampaa kasvatuslämpötilaa, pidempiä lähtöainepulsseja tai TiO₂-päätteisiksi etsattuja substraatteja.

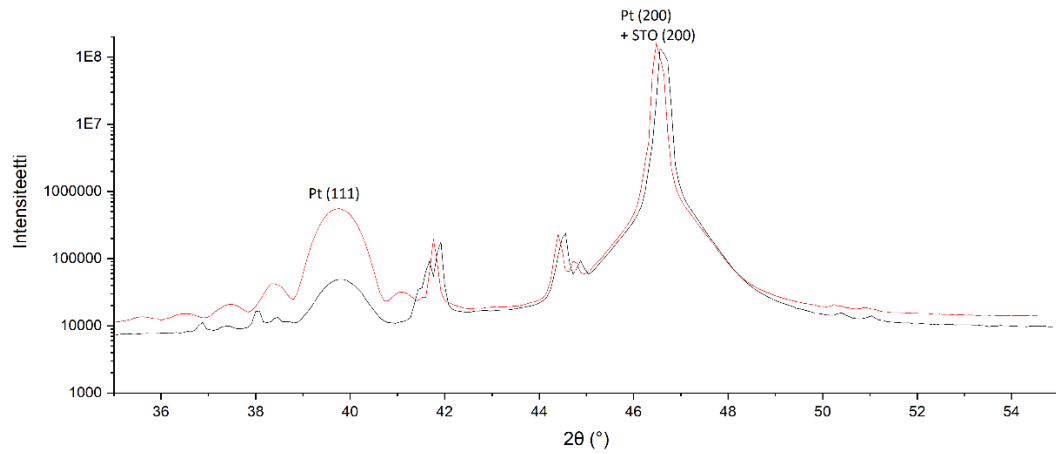
8.4 Kuumennuksen vaikutus metallikalvojen tekstuuriin

Valmiin iridiumkalvon kuumennus 750 °C:ssa tyypessä kasvatti (111)-piikin suhdetta (200)-piikkiin (Kuva 66).



Kuva 66: θ -2 θ -röntgendiffraktogrammi noin 30 nm paksuisesta Ir(acac)₃-O₂-prosessilla 250 °C:ssa kasvatetusta iridiumkalvosta (musta kuvaaja) sekä samasta kalvosta 750 °C:ssa kuumennuksen jälkeen (punainen kuvaaja). Merkitsemättömät piikit 41,5° ja 44,5°:ssa ovat STO:n (200)-piikistä johtuvia artefakteja.

Platinakalvon kuumennus 400 °C:ssa typen ja vedyn seoksessa kasvatti (111)-piikkiä (Kuva 67).



Kuva 67: θ - 2θ -röntgendiffraktogrammi noin 10 nm paksuisesta 250 °C:ssa (MeCp)PtMe₃-O₂-prosessilla kasvatetusta platinakalvosta (musta kuvaaja) sekä samasta kalvosta 400 °C:ssa typen ja vedyn seoksessa kuumennuksen jälkeen (punainen kuvaaja). Merkitsemättömät piikit 41,5° ja 44,5°:ssa ovat STO:n (200)-piikistä johtuvia artefakteja.

9 Johtopäätökset

STO:lle on kasvatettu useita metalli-, oksidi- ja nitridiohutkalvoja epitaksiaalisesti erilaisilla fysikaalisilla ja kemiallisilla menetelmillä. Epitaksiaalinen kasvu vaatii yleensä korkean lämpötilan, muita yleistyksiä kasvatusolosuhteista ja –menetelmistä on vaikea tehdä. Esimerkiksi substraattien esikäsitteilyllä ei todettu joissain tutkimuksissa olevan vaikutusta metallikalvojen tekstuuriin ja toisissa tutkimuksissa STO:n etsaaminen TiO_2 -päätteiseksi oli edellytys epitaksialle. Myös kalvoissa mahdollisesti olevia epäpuhtauksia ei oltu tutkittu kaikissa lähteissä.

Kokeellisessa osassa tutkittiin eri kasvatusolosuhteiden sekä jälkikäsitteilyn vaikutusta ALD:llä valmistettujen iridium- ja platinaohutkalvojen tekstuuriin. STO-substraattien kuumennus $1000\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ennen kasvatusta ei vaikuttanut metallikalvojen tekstuuriin. Iridiumin lähtöaineina käytettiin iridiumasetyyliasetonaattia, otsonia ja vetyä tai iridiumasetyyliasetonaattia ja happea. Platinan lähtöaineena käytettiin platinaasetyyliasetonaattia, otsonia ja vetyä tai metyyliisyklopentadienyli-trimetyyliplatinaa ja happea tai otsonia.

Platinaohutkalvot eivät olleet epitaksiaalisia, vaikka platinan hilavakio poikkeaa STO:n hilavakiosta vähemmän kuin iridiumin. Syynä on mahdollisesti alhainen kasvatuslämpötila. Iridiumohutkalvojen tekstuuri oli epitaksiaalisempi, kun lähtöaineiden pulssi oli lyhyt. Eniten substraatin suuntaista orientaatiota saatiin $250\text{ }^\circ\text{C}$:ssa, kun lähtöaineina käytettiin iridiumasetyyliasetonaattia ja happea.

Lähteet

- 1 T. Q. Ngo, A. Posadas, M. D. McDaniel, D. A. Ferrer, J. Bruley, C. Breslin, A. A. Demkov and J. G. Ekerdt, *J. Cryst. Growth*, 2013, **363**, 150-157 (DOI:10.1016/j.jcrysgro.2012.10.032).
- 2 M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, 1992.
- 3 M. Henini, *Molecular Beam Epitaxy : From Research to Mass Production*, Elsevier Science & Technology, Saint Louis, 2012.
- 4 K. H. Lee, S. Saada, J. Arnault, R. Moalla, G. Saint-Girons, R. Bachelet, H. Bensalah, I. Stenger, J. Barjon, A. Tallaire and J. Achard, *Diamond & Related Materials*, 2016, **66**, 67-76 (DOI:10.1016/j.diamond.2016.03.018).
- 5 L. Méchin, C. Adamo, S. Wu, B. Guillet, S. Lebargy, C. Fur, J. -. Routoure, S. Mercone, M. Belmeguenai and D. G. Schlom, *Phys. Status Solidi A Appl. Mater. Sci.*, 2012, **209**, 1090-1095 (DOI:10.1002/pssa.201127712).
- 6 C. Collignon, X. Lin, C. W. Rischau, B. Fauqué and K. Behnia, *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2019, **10**, 25-44 (DOI:10.1146/annurev-conmatphys-031218-013144).
- 7 M. -. Jin, D. Choe, S. Y. Lee, J. Park, J. Jo, I. Oh, S. -. Kim, S. -. Baek, C. Jeon and J. -. Yoo, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **466**, 730-736 (DOI:10.1016/j.apsusc.2018.10.068).
- 8 N. C. Plumb and M. Radović, *J Phys Condens Matter*, 2017, **29** (DOI:10.1088/1361-648X/aa833f).
- 9 M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma, *Science*, 1994, **266**, 1540-1542 (DOI:10.1126/science.266.5190.1540).
- 10 S. Woo, H. Choi, S. Kang, J. Lee, A. David, W. Prellier, Y. Kim, H. Y. Kim and W. S. Choi, *Applied Surface Science*, 2020, **499**, 143924 (DOI:10.1016/j.apsusc.2019.143924).
- 11 T. Manako, M. Izumi, Y. Konishi, K. -. Kobayashi, M. Kawasaki and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**, 2215-2217 (DOI:10.1063/1.123805).
- 12 B. Lee, O. -. Kwon, R. H. Shin, W. Jo and C. U. Jung, *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, **9**, 1-9 (DOI:10.1186/1556-276X-9-8).
- 13 A. Ito, H. Masumoto and T. Goto, *Mater. Trans.*, 2007, **48**, 227-233 (DOI:10.2320/matertrans.48.227).

- 14 M. D. McDaniel, A. Posadas, T. Q. Ngo, A. Dhamdhere, D. J. Smith, A. A. Demkov and J. G. Ekerdt, *J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surf. Films*, 2013, **31** (DOI:10.1116/1.4770291).
- 15 R. A. McKee, F. J. Walker and M. F. Chisholm, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 3014-3017 (DOI:10.1103/PhysRevLett.81.3014).
- 16 M. Spreitzer, D. Klement, R. Egoavil, J. Verbeeck, J. Kovač, A. Založnik, G. Koster, G. Van Tendeloo, D. Suvorov and G. Rijnders, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 518-527 (DOI:10.1039/c9tc04092g).
- 17 C. Capan, G. Y. Sun, M. E. Bowden and S. A. Chambers, *Applied Physics Letters*, 2012, **100**, 52106 (DOI:10.1063/1.3680608).
- 18 Q. Fu and T. Wagner, *Thin Solid Films*, 2002, **420-421**, 455-460 (DOI://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00817-9).
- 19 M. Kamaratos, D. Vlachos and S. D. Foulis, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, **20**, 315009 (DOI:10.1088/0953-8984/20/31/315009).
- 20 G. B. Cho, M. Yamamoto, Y. Endo, Y. Shiratsuchi, Y. Kamada and K. Sato, *Jpn J Appl Phys Part 1 Regul Pap Short Note Rev Pap*, 2003, **42**, 6543-6550.
- 21 S. A. Chambers, Y. Du, M. Gu, T. C. Droubay, S. P. Hepplestone and P. V. Sushko, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 4093-4098 (DOI:10.1021/acs.chemmater.5b01118).
- 22 T. Ono and T. Shinjo, *Surface Science*, 1999, **438**, 341-346 (DOI://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00600-7).
- 23 T. Marukame, K. -. Matsuda, T. Uemura and M. Yamamoto, *Jpn J Appl Phys Part 1 Regul Pap Short Note Rev Pap*, 2005, **44**, 6012-6015 (DOI:10.1143/JJAP.44.6012).
- 24 G. Lefevre, S. Saitzek, F. Blanchard, A. Ferri, P. Roussel, R. Desfeux and A. Sayede, *Crystengcomm*, 2018, **20**, 5061-5073 (DOI:10.1039/c8ce00797g).
- 25 A. J. Francis, Y. Cao and P. A. Salvador, *Thin Solid Films*, 2006, **496**, 317-325 (DOI://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.367).
- 26 S. Hishita, K. Oyoshi, S. Suehara and T. Aizawa, *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 1997, **121**, 157-161 (DOI:10.1016/S0168-583X(97)80011-0).
- 27 M. Gao, C. Scheu, E. Tchernychova and M. Rühle, *J. Microsc.*, 2003, **210**, 94-101 (DOI:10.1046/j.1365-2818.2003.01174.x).
- 28 E. Tchernychova, C. Scheu, T. Wagner, Q. Fu and M. Rühle, *Surface Science*, 2003, **542**, 33-44 (DOI://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00996-8).

- 29 Q. Fu, E. Tchernychova and T. Wagner, *Surface Science*, 2003, **538**, L511-L517 (DOI://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00739-8).
- 30 T. Wagner, G. Richter and M. Rühle, *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**, 2606-2612 (DOI:10.1063/1.1338987).
- 31 Hörmann, Roll, Schreck and Stritzker, *Diamond and Related Materials*, 2000, **9**, 256 (DOI:10.1016/S0925-9635(99)00242-3).
- 32 F. Hörmann, H. Y. Peng, T. Bauer, Q. Li, M. Schreck, Y. Lifshitz, S. T. Lee and B. Stritzker, *Surf. Sci.*, 2002, **513**, 525-529 (DOI:10.1016/S0039-6028(02)01852-6).
- 33 T. Bauer, S. Gsell, M. Schreck, J. Goldfuß, J. Lettieri, D. G. Schlom and B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, 2005, **14**, 314-317 (DOI:10.1016/j.diamond.2004.10.028).
- 34 M. Schreck, H. Roll and B. Stritzker, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**, 650-652 (DOI:10.1063/1.123029).
- 35 H. Fujisawa, M. Kume, M. Shimizu, Y. Kotaka and K. Honda, *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 2007, , 183-185 (DOI:10.1109/ISAF.2007.4393207).
- 36 B. S. Kwak, P. N. First, A. Erbil, B. J. Wilkens, J. D. Budai, M. F. Chisholm and L. A. Boatner, *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**, 3735-3740 (DOI:10.1063/1.352293).
- 37 A. Asthagiri, C. Niederberger, A. J. Francis, L. M. Porter, P. A. Salvador and D. S. Sholl, *Surf. Sci.*, 2003, **537**, 134-152 (DOI:10.1016/S0039-6028(03)00609-5).
- 38 Harp, Farrow, Marks and Vazquez, *J. Cryst. Growth*, 1993, **127**, 627 (DOI:10.1016/0022-0248(93)90698-V).
- 39 A. D. Polli, T. Wagner, T. Gemming and M. Rühle, *Surface Science*, 2000, **448**, 279-289 (DOI:10.1016/S0039-6028(99)01233-9).
- 40 L. E. Coy, J. Ventura, C. Ferrater, E. Langenberg, M. C. Polo, M. V. García-Cuenca and M. Varela, *Thin Solid Films*, 2010, **518**, 4705-4709 (DOI://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.12.064).
- 41 S. E. Temmel, E. Fabbri, D. Pergolesi, T. Lippert and T. J. Schmidt, *Advanced Materials Interfaces*, 2016, **3** (DOI:10.1002/admi.201600222).
- 42 G. Balestrino, S. Martellucci, P. G. Medaglia, A. Paoletti, A. Tebano and A. Tucciarone, *Microsystem Technologies*, 1999, **6**, 37-39 (DOI:10.1007/s005420050172).
- 43 A. J. Francis and P. A. Salvador, *Journal of Applied Physics*, 2004, **96**, 2482.
- 44 K. Zhao and H. K. Wong, *Journal of Crystal Growth*, 2003, **256**, 283-287 (DOI://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01340-X).

- 45 J. Son, J. Cagnon and S. Stemmer, *J. Appl. Phys.*, 2009, **106** (DOI:10.1063/1.3207795).
- 46 X. M. Xu, J. Liu, Z. Yuan, J. Weaver, C. L. Chen, Y. R. Li, H. Gao and N. Shi, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 102102 (DOI:10.1063/1.2890844).
- 47 A. Kahsay, M. C. Polo, C. Ferrater, J. Ventura, J. M. Rebled and M. Varela, *Applied Surface Science*, 2014, **306**, 23-26 (DOI:10.1016/j.apsusc.2014.01.123).
- 48 M. Kasai and H. Dohi, *Surf. Sci.*, 2017, **666**, 14-22 (DOI:10.1016/j.susc.2017.08.018).
- 49 J. J. Pyeon, J. -. Kang, S. -. Baek, C. -. Kang, J. -. Kim, D. S. Jeong and S. K. Kim, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 6779-6783 (DOI:10.1021/acs.chemmater.5b03007).
- 50 A. Borgschulte, D. Menzel, T. Widmer, H. Bremers, U. Barkow and J. Schoenes, *J Magn Magn Mater*, 1999, **205**, 151-160 (DOI:10.1016/S0304-8853(99)00476-X).
- 51 A. Borgschulte, D. Zur, D. Menzel, J. Schoenes and P. M. Oppeneer, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, **66**, 1444211-1444219.
- 52 K. F. Dong, H. H. Li and J. S. Chen, *J Magn Magn Mater*, 2013, **347**, 165-170 (DOI:10.1016/j.jmmm.2013.07.057).
- 53 A. M. Zhang, X. S. Wu, S. L. Tang and S. M. Zhou, *Chemical Physics Letters*, 2016, **654**, 135-138 (DOI:10.1016/j.cplett.2016.05.011).
- 54 Y. Numata, A. Itabashi, M. Ohtake, F. Kirino and M. Futamoto, *TMAG*, 2014, **50**, 1-4 (DOI:10.1109/TMAG.2013.2278557).
- 55 R. M. Harton, V. A. Stoica and R. Clarke, *J Magn Magn Mater*, 2017, **429**, 29-33 (DOI:10.1016/j.jmmm.2016.12.112).
- 56 C. F. Wang, K. M. Kuo, C. Y. Lin and G. Chern, *Solid State Commun.*, 2009, **149**, 1523-1526 (DOI:10.1016/j.ssc.2009.06.005).
- 57 H. Inoue, M. Han, L. Ye, T. Suzuki and J. G. Checkelsky, *Appl. Phys. Lett.*, 2019, **115** (DOI:10.1063/1.5111792).
- 58 Wagner, Fu, Winde, Tsukimoto and Phillipp, *Interface Science*, 2004, **12**.
- 59 J. Sun, C. Wu, F. Silly, A. A. Koós, F. Dillon, N. Grobert and M. R. Castell, *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2011, **48**, 19-22 (DOI:10.1039/c1cc90182f).
- 60 M. Tanaka, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, **54**, 4 (DOI:10.7567/JJAP.54.04DH09).

- 61 H. Rashid, K. S. Rahman, M. I. Hossain, A. A. Nasser, F. H. Alharbi, M. Akhtaruzzaman and N. Amin, *Results in Physics*, 2019, **14**, 102515 (DOI:10.1016/j.rinp.2019.102515).
- 62 Koslowski, Notz and Ziemann, *Surf. Sci.*, 2002, **496**, 153 (DOI:10.1016/S0039-6028(01)01631-4).
- 63 D. P. Norton, *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2004, **43**, 139 (DOI:10.1016/j.mser.2003.12.002).
- 64 M. Mattinen, J. Hämäläinen, M. Vehkamäki, M. J. Heikkilä, K. Mizohata, P. Jalkanen, J. Räisänen, M. Ritala and M. Leskelä, *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**, 15235 (DOI:10.1021/acs.jpcc.6b04461).
- 65 T. Ishikawa, Y. Abe, S. Shinkai and K. Sasaki, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2003, **42**, 5747.
- 66 S. Schlicht, S. Haschke, V. Mikhailovskii, A. Manshina and J. Bachmann, *ChemElectroChem*, 2018, **5**, 1259 (DOI:10.1002/celec.201800152).
- 67 J. C. Arnault, K. H. Lee, J. Delchevalrie, J. Penuelas, L. Mehmel, O. Brinza, S. Temgoua, I. Stenger, J. Letellier, G. Saint-Girons, R. Bachelet, R. Issaoui, A. Tallaire, J. Achard, J. Barjon, D. Eon, C. Ricolleau and S. Saada, *Diamond Relat. Mat.*, 2020, **105** (DOI:10.1016/j.diamond.2020.107768).
- 68 Z. Feng, S. T. Christensen, J. W. Elam, B. Lee, M. C. Hersam and M. J. Bedzyk, *J. Appl. Phys.*, 2011, **110** (DOI:10.1063/1.3661163).
- 69 W. Guo, A. B. Posadas and A. A. Demkov, *J. Vac. Sci. Technol. B. Nanotechnol. microelectron.*, 2017, **35** (DOI:10.1116/1.4991892).
- 70 J. Son, J. Cagnon and S. Stemmer, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 062903 (DOI:10.1063/1.3081110).
- 71 Z. Feng, A. Kazimirov and M. J. Bedzyk, *ACS Nano*, 2011, **5**, 9755 (DOI:10.1021/nn203273e).
- 72 G. Kong, X. Ma, Q. Liu, Y. Li and Z. Liu, *Physica B: Condensed Matter*, 2018, **533**, 58-62 (DOI:10.1016/j.physb.2018.01.003).
- 73 A. Chen, Z. Bi, W. Zhang, J. Jian, Q. Jia and H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104** (DOI:10.1063/1.4865898).
- 74 Y. Yang, S. Long, G. Sun, Z. Shao, P. Jin and X. Cao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2018, **57** (DOI:10.7567/JJAP.57.100303).
- 75 A. Srivastava, H. Rotella, S. Saha, B. Pal, G. Kalon, S. Mathew, M. Motapothula, M. Dykas, P. Yang, E. Okunishi, D. D. Sarma and T. Venkatesan, *APL Mater.*, 2015, **3** (DOI:10.1063/1.4906880).

- 76 G. Buvat, M. J. Eslamibidgoli, A. H. Youssef, S. Garbarino, A. Ruediger, M. Eikerling and D. Guay, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 806-817 (DOI:10.1021/acscatal.9b04347).
- 77 H. Ohkubo, N. Kanda, M. Yoshimoto and H. Koinuma, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, **32**, 689-691 (DOI:10.1143/JJAP.32.689).
- 78 H. Nagata, T. Tsukahara, M. Yoshimoto and H. Koinuma, *Thin Solid Films*, 1992, **208**, 264-268 (DOI:10.1016/0040-6090(92)90654-T).
- 79 D. H. Kim, D. -. Kim, B. S. Kang, T. W. Noh, D. R. Lee, K. -. Lee and S. J. Lee, *Solid State Commun*, 2000, **114**, 473-476 (DOI:10.1016/S0038-1098(00)00095-8).
- 80 A. Fouchet, M. Allain, B. Bérini, E. Popova, P. -. Janolin, N. Guiblin, E. Chikoidze, J. Scola, D. Hrabovsky, Y. Dumont and N. Keller, *Mater Sci Eng B Solid State Adv Technol*, 2016, **212**, 7-13 (DOI:10.1016/j.mseb.2016.07.009).
- 81 B. Bérini, V. Demange, M. Bouttemy, E. Popova, N. Keller, Y. Dumont and A. Fouchet, *Adv. Mater. Interfaces*, 2016, **3** (DOI:10.1002/admi.201600274).
- 82 M. Takayanagi, T. Tsuchiya, W. Namiki, Y. Kitagawa, D. Etoh, D. Nishioka, T. Higuchi and K. Terabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2019, **58** (DOI:10.7567/1347-4065/ab138b).
- 83 D. Cui, M. Gu, C. Li, H. Duan, W. Yan, P. Wang, A. Li and D. Wu, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2019, **31**, 245002 (DOI:10.1088/1361-648X/ab0f68).
- 84 T. Manabe, T. Fujimoto, I. Yamaguchi, W. Kondo, I. Kojima, S. Mizuta and T. Kumagai, *Thin Solid Films*, 1998, **323**, 99-104 (DOI:10.1016/S0040-6090(97)01039-0).
- 85 T. Tsuchiya, T. Yoshitake, Y. Shimakawa, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, Y. Kubo and S. Mizuta, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2004, **166**, 123-128 (DOI:10.1016/j.jphotochem.2004.04.032).
- 86 K. Shinoda, T. Nakajima and T. Tsuchiya, *J Ceram Soc Jpn*, 2014, **122**, 415-420 (DOI:10.2109/jcersj2.122.415).
- 87 A. Y. Petrov, C. Aruta, S. Merccone, C. Adamo, I. Alessandri and L. Maritato, *Eur. Phys. J. B*, 2004, **40**, 11-17 (DOI:10.1140/epjb/e2004-00233-7).
- 88 A. Abrutis, V. Plausinaitiene, V. Kubilius, A. Teiserskis, Z. Saltyte, R. Butkute and J. P. Senateur, *Thin Solid Films*, 2002, **413**, 32-40 (DOI:10.1016/S0040-6090(02)00352-8).
- 89 T. Ichinose, H. Naganuma, T. Miyazaki, M. Oogane, Y. Ando, T. Ueno, N. Inami and K. Ono, *Mater Charact*, 2016, **118**, 37-43 (DOI:10.1016/j.matchar.2016.05.002).
- 90 X. Wang, C. Jin, P. Wang, X. Pang, W. Zheng, D. Zheng, Z. Li, R. Zheng and H. Bai, *Applied Physics Letters*, 2019, **115**, 182405 (DOI:10.1063/1.5120838).

- 91 T. Bolstad, E. Lysne, I. Hallsteinsen, E. Arenholz, U. L. Osterberg and T. Tybell, *J Phys Condens Matter*, 2018, **30** (DOI:10.1088/1361-648X/aac468).
- 92 K. Wang, M. H. Tang, Y. Xiong, G. Li, Y. G. Xiao, W. L. Zhang, Z. P. Wang, Z. Li and J. He, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 31327-31332 (DOI:10.1039/c7ra04356b).
- 93 K. Daoudi, T. Tsuchiya, T. Nakajima, I. Yamaguchi, T. Manabe and T. Kumagai, *Jpn J Appl Phys Part 1 Regul Pap Short Note Rev Pap*, 2007, **46**, 2530-2533 (DOI:10.1143/JJAP.46.2530).
- 94 A. C. Galca, M. Oumezzine, A. Leca, C. F. Chirila, V. Kuncser, A. Kuncser, C. Ghica, I. Pasuk and M. Oumezzine, *Appl. Phys. Lett.*, 2017, **111**, 182409 (DOI:10.1063/1.4998011).
- 95 J. Zhang, H. Tanaka, T. Kanki, J. -. Choi and T. Kawai, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2001, **64**, 1844041-1844047.
- 96 H. Yamada, M. Kawasaki and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 622-624 (DOI:10.1063/1.1445805).
- 97 S. Roh, S. Lee, M. Lee, Y. -. Seo, A. Khare, T. Yoo, S. Woo, W. S. Choi, J. Hwang, A. Glamazda and K. -. Choi, *Phys. Rev. B*, 2018, **97** (DOI:10.1103/PhysRevB.97.075104).
- 98 K. Sasajima and H. Uchida, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2011, **18** (DOI:10.1088/1757-899X/18/9/092055).
- 99 K. Daoudi, T. Tsuchiya, T. Nakajima, A. Fouzri and M. Oueslati, *J Alloys Compd*, 2010, **506**, 483-487 (DOI:10.1016/j.jallcom.2010.07.035).
- 100 M. A. Torija, M. Sharma, M. R. Fitzsimmons, M. Varela and C. Leighton, *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**, 23901 (DOI:10.1063/1.2955725).
- 101 B. Liu, Y. Wang, G. Liu, H. Feng, H. Yang and J. Sun, *J. Appl. Phys.*, 2016, **120** (DOI:10.1063/1.4964946).
- 102 W. Donner, C. Chen, M. Liu, A. J. Jacobson, Y. -. Lee, M. Gadre and D. Morgan, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 984-988 (DOI:10.1021/cm102657v).
- 103 K. -. Hwang, H. -. Lee and Y. -. U. Lim, *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**, 6209-6212 (DOI:10.26781211253).
- 104 L. Malavasi, E. Quartarone, C. Sanna, N. Lampis, A. G. Lehmann, C. Tealdi, M. C. Mozzati and G. Flor, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5230-5237 (DOI:10.1021/cm061420b).
- 105 P. J. King, M. Vehkamäki, M. Mattinen, M. J. Heikkilä, K. Mizohata, W. Noh, M. Leskelä and M. Ritala, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2019, **37**, 020602 (DOI:10.1116/1.5081997).

- 106 H. -. Lee, C. -. Hsu, Y. -. Hsieh, Y. -. Chen, Y. -. Liang, T. -. Wu and L. J. Chou, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **92**, 585-590 (DOI:10.1016/j.matchemphys.2005.02.008).
- 107 N. Wakiya, T. Azuma, K. Shinozaki and N. Mizutani, *Thin Solid Films*, 2002, **410**, 114-120 (DOI:10.1016/S0040-6090(02)00238-9).
- 108 A. Li, D. Wu, Z. Liu, C. Ge, X. Liu, G. Chen and N. Ming, *Thin Solid Films*, 1998, **336**, 386-390 (DOI:10.1016/S0040-6090(98)01289-9).
- 109 K. -. Hwang and B. -. Kim, *J Sol Gel Sci Technol*, 1999, **14**, 203-207 (DOI:10.1023/A:1008742218033).
- 110 S. Miyake, S. Fujihara and T. Kimura, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, 1525-1528 (DOI:10.1016/S0955-2219(01)00056-5).
- 111 Wu, Wong and Chan, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 1998, **297**, 247 (DOI:10.1016/S0921-4534(98)00009-4).
- 112 F. Sánchez, C. Ferrater, C. Guerrero, M. V. García-Cuenca and M. Varela, *Appl Phys A*, 2000, **71**, 59-64.
- 113 J. Zhu, L. Zheng, Y. Zhang, X. H. Wei, W. B. Luo and Y. R. Li, *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **100**, 451-456 (DOI:10.1016/j.matchemphys.2006.01.041).
- 114 K. M. Satyalakshmi, R. M. Mallya, K. V. Ramanathan, X. D. Wu, B. Brainard, D. C. Gautier, N. Y. Vasanthacharya and M. S. Hegde, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**, 1233-1235 (DOI:10.1063/1.109612).
- 115 Yu, Chen, Liu, Chen, Sun, Ming and Shi, *Mater Lett*, 1996, **26**, 73.
- 116 P. Laffez, M. Zaghrioui, I. Monot, T. Brousse and P. Lacorre, *Thin Solid Films*, 1999, **354**, 50-54 (DOI:10.1016/S0040-6090(99)00557-X).
- 117 P. -. Xiang, N. Zhong, C. -. Duan, X. D. Tang, Z. G. Hu, P. X. Yang, Z. Q. Zhu and J. H. Chu, *Journal of applied physics*, 2013, **114**, 243713 (DOI:10.1063/1.4858455).
- 118 J. Liu, M. Kareev, B. Gray, J. W. Kim, P. Ryan, B. Dabrowski, J. W. Freeland and J. Chakhalian, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 233110 (DOI:10.1063/1.3451462).
- 119 G. Catalan, R. M. Bowman and J. M. Gregg, *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**, 606-608 (DOI:10.1063/1.371912).
- 120 Y. Kumar, R. J. Choudhary, S. K. Sharma, M. Knobel and R. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**, 132101 (DOI:10.1063/1.4754593).
- 121 D. Yao, L. Shi, S. Zhou, H. Liu, J. Zhao, Y. Li and Y. Wang, *J. Appl. Phys.*, 2016, **119** (DOI:10.1063/1.4940393).

- 122 I. C. Lekshmi, A. Gayen and M. S. Hegde, *Mater. Res. Bull.*, 2005, **40**, 93-104 (DOI:10.1016/j.materresbull.2004.09.004).
- 123 H. H. Wang, D. F. Cui, Y. L. Zhou, Z. H. Chen, F. Chen, T. Zhao, H. B. Lu, G. Z. Yang, M. C. Xu, Y. C. Lan, X. L. Chen, H. J. Qian and F. Q. Liu, *J. Cryst. Growth*, 2001, **226**, 261-266 (DOI:10.1016/S0022-0248(01)00799-0).
- 124 M. P. Wells, B. Zou, B. G. Doiron, R. Kilmurray, A. P. Mihai, R. F. M. Oulton, P. Gubeljak, K. L. Ormandy, G. Mallia, N. M. Harrison, L. F. Cohen, S. A. Maier, N. M. Alford and P. K. Petrov, *Adv. Opt. Mater.*, 2017, **5** (DOI:10.1002/adom.201700622).
- 125 Radetinac, Takahashi, Alff, Kawasaki and Tokura, *J. Cryst. Growth*, 2011, **322**, 38 (DOI:10.1016/j.jcrysgr.2011.03.009).
- 126 A. J. Hauser, R. E. A. Williams, R. A. Ricciardo, A. Genc, M. Dixit, J. M. Lucy, P. M. Woodward, H. L. Fraser and F. Yang, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, **83** (DOI:10.1103/PhysRevB.83.014407).
- 127 C. B. Eom, R. J. Cava, R. M. Fleming, J. M. Phillips, R. B. vanDover, J. H. Marshall, J. W. P. Hsu, J. J. Krajewski and W. F. Peck, *Science*, 1992, **258**, 1766-1769 (DOI:10.1126/science.258.5089.1766).
- 128 C. L. Chen, Y. Cao, Z. J. Huang, Q. D. Jiang, Z. Zhang, Y. Y. Sun, W. N. Kang, L. M. Dezaneti, W. K. Chu and C. W. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**, 1047-1049 (DOI:10.1063/1.119723).
- 129 J. Schwarzkopf, R. Dirsyte, A. Devi, M. Schmidbauer, G. Wagner and R. Fornari, *Thin Solid Films*, 2010, **518**, 4675-4679 (DOI:10.1016/j.tsf.2009.12.057).
- 130 M. K. Lee, C. B. Eom, W. Tian, X. Q. Pan, M. C. Smoak, F. Tsui and J. J. Krajewski, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 364-366 (DOI:10.1063/1.126977).
- 131 N. Higashi, N. Okuda and H. Funakubo, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, **39**, 2780-2783 (DOI:10.1143/jjap.39.2780).
- 132 S. Taniguchi, M. Ogawara, N. Fukuoka, S. Mizusaki, Y. Nagata, Y. Noro and H. Samata, *J Magn Magn Mater*, 2009, **321**, 3335-3341 (DOI:10.1016/j.jmmm.2009.06.031).
- 133 R. Ohara, T. Schimizu, K. Sano, M. Yoshiki and T. Kawakubo, *Jpn J Appl Phys Part 1 Regul Pap Short Note Rev Pap*, 2001, **40**, 1384-1387.
- 134 A. Venimadhav, F. Sher, J. P. Attfield and M. G. Blamire, *Solid State Communications*, 2006, **138**, 314-317 (DOI:10.1016/j.ssc.2006.01.042).
- 135 W. Ji, J. Xu, L. Jiao, J. Wang, Z. Gu, Y. B. Chen, J. Zhou, S. Yao and S. Zhang, *Ceramics International*, 2013, **39**, 9305 (DOI:10.1016/j.ceramint.2013.05.045).

- 136 Y. K. Kim, A. Sumi, K. Takahashi, S. Yokoyama, S. Ito, T. Watanabe, K. Akiyama, S. Kaneko, K. Saito and H. Funakubo, *Jpn J Appl Phys Part 2 Letter*, 2006, **45**, L36-L38 (DOI:10.1143/JJAP.45.L36).
- 137 K. Nishio, H. Y. Hwang and Y. Hikita, *APL Mater.*, 2016, **4** (DOI:10.1063/1.4943519).
- 138 S. Zhang, L. Zhang, F. Wu, H. Wu, J. Zhou, Y. B. Chen, Y. Chen and S. Yao, *Applied Surface Science*, 2013, **280**, 282-286 (DOI:10.1016/j.apsusc.2013.04.150).
- 139 V. Stankevič, Č Šimkevičius, S. Balevičius, N. Žurauskiene, P. Cimmerman, A. Abrutis and V. Plaušnaitiene, *Thin Solid Films*, 2013, **540**, 194-201 (DOI:10.1016/j.tsf.2013.05.127).
- 140 H. H. Wang, G. Z. Yang, D. F. Cui, H. B. Lu, T. Zhao, F. Chen, Y. L. Zhou, Z. H. Chen, Y. C. Lan, Y. Ding, L. Chen, X. L. Chen and J. K. Liang, *J. Vac. Sci. Technol. Part A Vac. Surf. Films*, 2001, **19**, 930-933 (DOI:10.1116/1.1355756).
- 141 M. Naito, H. Sato, A. Tsukada and H. Yamamoto, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 2018, **546**, 84-114 (DOI:https://doi.org/10.1016/j.physc.2017.11.010).
- 142 J. Wang, J. Meng and Z. Wu, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 3313-3318 (DOI:10.1002/jcc.21928).
- 143 H. Luo, Y. Lin, H. Wang, J. H. Lee, N. A. Suvorova, A. H. Mueller, A. K. Burrell, T. M. McCleskey, E. Bauer, I. O. Usov, M. E. Hawley, T. G. Holesinger and Q. Jia, *Adv Mater*, 2009, **21**, 193-197 (DOI:10.1002/adma.200801959).
- 144 X. Liu, H. Lu, M. He, K. Jin, G. Yang, H. Ni and K. Zhao, *Mater Lett*, 2014, **123**, 38-40 (DOI:10.1016/j.matlet.2014.02.079).
- 145 Y. Yasutomi, K. Ito, T. Sanai, K. Toko and T. Suemasu, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115** (DOI:10.1063/1.4867955).
- 146 K. Ito, Y. Yasutomi, S. Zhu, M. Nurmatamat, M. Tahara, K. Toko, R. Akiyama, Y. Takeda, Y. Saitoh, T. Oguchi, A. Kimura and T. Suemasu, *Phys. Rev. B*, 2020, **101** (DOI:10.1103/PhysRevB.101.104401).
- 147 Y. Qi, X. Liu, W. Huang, H. Lu and J. Gao, *Vacuum*, 1951, **133**, 13-17.
- 148 K. R. Nikolaev, I. N. Krivorotov, E. D. Dahlberg, V. A. Vas'ko, S. Urazhdin, R. Loloee and W. P. Pratt Jr., *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 4534-4536 (DOI:10.1063/1.1586790).
- 149 G. H. Lee, K. Ito and T. Suemasu, *Phys. Procedia*, 2011, **11**, 193-195 (DOI:10.1016/j.phpro.2011.01.051).
- 150 K. Ito, K. Kabara, T. Sanai, K. Toko, Y. Imai, M. Tsunoda and T. Suemasu, *Journal of Applied Physics*, 2014, **116**, 53912 (DOI:10.1063/1.4892179).

- 151 F. Takata, K. Ito, S. Higashikozono, T. Gushi, K. Toko and T. Suemasu, *J. Appl. Phys.*, 2016, **120** (DOI:10.1063/1.4961734).
- 152 K. Ito, K. Harada, K. Toko, H. Akinaga and T. Suemasu, *Journal of crystal growth*, 2011, **336**, 40-43 (DOI:10.1016/j.jcrysgro.2011.09.038).
- 153 X. Liu, H. Lu, M. He, K. Jin, G. Yang, H. Ni and K. Zhao, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **582**, 75-78 (DOI://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.001).
- 154 G. Zou, M. Jain, H. Zhou, H. Luo, S. A. Baily, L. Civale, E. Bauer, T. M. McCleskey, A. K. Burrell and Q. Jia, *Chemical Communications*, 2008, , 6022 (DOI:10.1039/b815066d).
- 155 G. -. Wang, Z. Zhu, X. -. Yang, L. Dong, H. -. Ma, H. -. Sun, A. -. Li, D. -. Guan, D. Qian, C. Liu, Y. -. Li and J. -. Jia, *APL Mater.*, 2017, **5** (DOI:10.1063/1.5005107).
- 156 H. Luo, G. Zou, H. Wang, J. H. Lee, Y. Lin, H. Peng, Q. Lin, S. Deng, E. Bauer, T. M. McCleskey, A. K. Burrell and Q. Jia, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 17880-17883 (DOI:10.1021/jp2048376).
- 157 H. Luo, H. Wang, Z. Bi, G. Zou, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, E. Bauer, M. E. Hawley, Y. Wang and Q. Jia, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2009, **48**, 1490-1493 (DOI:10.1002/anie.200805394).
- 158 T. Sanai, K. Ito, K. Toko and T. Suemasu, *Journal of Crystal Growth*, 2012, **357**, 53-57 (DOI:10.1016/j.jcrysgro.2012.07.032).
- 159 J. Hämäläinen, M. Kemell, F. Munnik, U. Kreissig, M. Ritala and M. Leskelä, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 2903 (DOI:10.1021/cm7030224).
- 160 J. Hämäläinen, E. Puukilainen, M. Kemell, L. Costelle, M. Ritala and M. Leskelä, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 4868 (DOI:10.1021/cm901687w).
- 161 T. Aaltonen, M. Ritala, V. Sammelselg and M. Leskelä, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, G489-G492 (DOI:10.1149/1.1761011).
- 162 J. Hämäläinen, F. Munnik, M. Ritala and M. Leskelä, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 6840-6846 (DOI:10.1021/cm801187t).
- 163 T. Aaltonen, A. Rahtu, M. Ritala and M. Leskelä, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, **6**, C130 (DOI:10.1149/1.1595312).
- 164 J. Dendooven, R. K. Ramachandran, K. Devloo-Casier, G. Rampelberg, M. Filez, H. Poelman, G. B. Marin, E. Fonda and C. Detavernier, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 20557-20561 (DOI:10.1021/jp403455a).